

1
Ueber die

Einwirkung der Homologen

des

Acetaldehydes und Ammoniak auf Acetessigäther
(resp. Benzoylessigäther).

~~~~~  
Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer hohen philosophischen Facultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

**Franz Engelmann**

aus Pappendorf bei Hainichen i. S.

~~~~~  
Leipzig 1885.

Ueber die

Einwirkung der Homologen

des

Acetaldehydes und Ammoniak auf Acetessigsäure

(resp. Benzoylessigsäure).

Inaugural-Dissertation

von

Erlangung der Doctorwürde

einer hohen philosophischen Facultät

der

Universität Leipzig

verfaßt von

Ernst Engelmann

aus Hirschberg bei Hildesheim i. B.

Leipzig 1885.

Mit fast quantitativer Ausbeute gelang es A. Hantzsch*), aus Acetessigäther und Aldehydammoniak Derivate eines Collidins zu gewinnen, aus denen mit Leichtigkeit das letztere selbst erhalten werden konnte. Der glatte Verlauf dieser Synthese liefs vermuthen, dafs auch andere Substanzen in ähnlicher Weise zu Pyridinderivaten würden führen können.

Durch die vorliegende Arbeit, die auf Anrathen des Herrn Professor Dr. Hantzsch ausgeführt wurde, sollte festgestellt werden, ob die ursprüngliche Reaction verallgemeinert werden könne, einerseits durch Anwendung der Homologen des Acetaldehyds für diesen, andererseits durch Anwendung des von Baeyer**) gefundenen Benzoylessigäthers an Stelle des Acetessigäthers. Der Acetaldehydreihe sollte sich dann noch ein ungesättigter Aldehyd, das Acrolein, anschliessen.

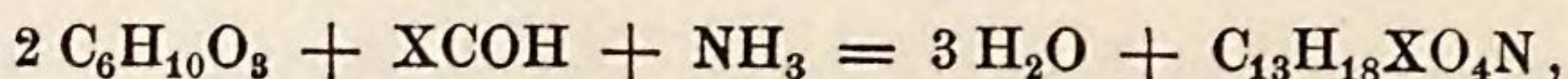
Ich kann hier nicht unterlassen, Herrn Professor Baeyer für die gütige Erlaubnifs, die Untersuchung auf den Benzoylessigäther auszudehnen, meinen Dank auszusprechen.

Die Condensation zwischen Acetessigäther und Ammoniak mit Propylaldehyd, Isobutylaldehyd und Valeraldehyd, auf welche drei die Untersuchung in der Reihe des Acetaldehyds sich beschränkte, verlief vollständig im Sinne der Synthese

*) Ann. Chem. **215**, 1—82.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15, 2705.

des Hydrocollidindicarbonsäureäthers, also gemäß der allgemeinen Gleichung :

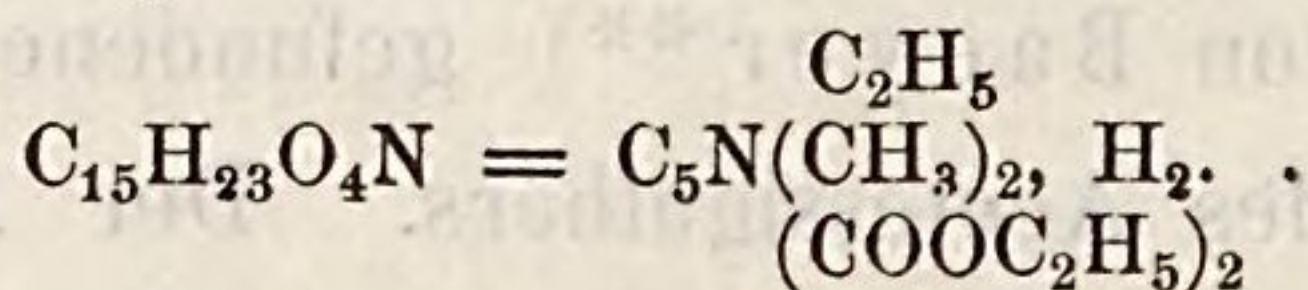


wobei X das Alkoholradical des entsprechenden Aldehyds bedeuten soll. Die entstandenen Körper geben im Allgemeinen dem Hydrocollidindicarbonsäureäther vollkommen analoge Pyridinderivate, sie lassen sich daher auch als Hydrolutidindicarbonsäureäther auffassen, die im Pyridinkern noch das Alkoholradical X enthalten.

Der Versuch, Acrolein in gleicher Weise mit Acetessigäther zu condensiren, ergab ein vollständig negatives Resultat, und aus dem dem Acetessigäther ganz analog constituirten Benzoylessigäther war mit den Aldehydammoniaken überhaupt kein stickstoffhaltiger Körper zu erhalten, die Condensation verlief vielmehr unter Elimination des Ammoniaks in vollkommen anderer Weise.

I. Propylaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak.

Hydroparvolindicarbonsäureäther,



Die Condensation zwischen Acetessigäther, Propylaldehyd und Ammoniak geht leicht von statten, wenn man gemäß obiger Bildungsgleichung 45 g (2 Mol.) Acetessigäther, 10 g (1 Mol.) Propylaldehyd und die entsprechende Menge einer titrirten alkoholischen Ammoniaklösung (1 Mol.) im Kolben am Rückflusskühler einige Zeit auf dem Wasserbad im Sieden erhält. Die Masse erwärmt sich beim Zusammenbringen etwas von selbst und nimmt schwachgelbliche Farbe an. Nach Verlauf einer Stunde ist der Proceß vollkommen beendet; man entfernt vom Wasserbad und läßt erkalten. Die dicklich gewordene Flüssigkeit erfüllt sich bald mit Krystallen, die von der Mutterlauge abgesogen werden und nach einmaligem

UmkrySTALLISIREN aus heifsem Alkohol genügend rein sind. Auch die Mutterlaugen enthalten noch beträchtliche Mengen gelöst, die durch Verdunsten des Alkohols an der Luft, wenn auch minder rein, gewonnen werden können. Der Schmelzpunkt des mehrmals aus Alkohol umkrySTALLISIRTEN Körpers liegt constant bei 110°.

Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab, wie auch bei den Hydroäthern aus Isobutyl- und Valeraldehyd beobachtet wurde, nur bei äußerst langsamer Verbrennung ein günstiges Resultat, und auch dann noch blieb der Kohlenstoffgehalt immer etwas hinter dem berechneten zurück.

1. 0,1879 g gaben 0,4383 CO₂ und 0,1449 H₂O.
2. 0,1782 " " 0,4152 " " 0,1311 "
3. 0,2927 " " 9,8 cbcm N bei 13° und 755 mm Druck.

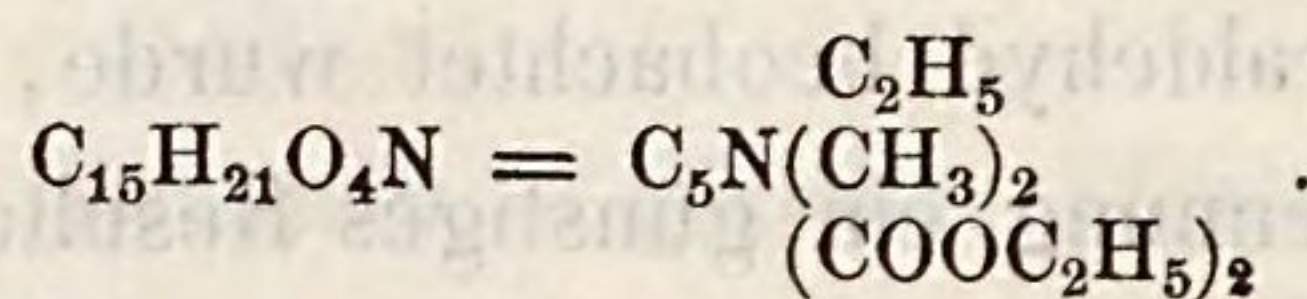
	Berechnet für C ₁₅ H ₂₃ O ₄ N	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	64,05	63,61	63,54	—
H	8,18	8,57	8,17	—
N	4,98	—	—	5,25.

Dem Körper kommt gemäß seiner Bildung und Zusammensetzung und da die aus ihm darstellbare Base, wie später gezeigt werden wird, ein Aethylutidin oder Parvolin ist, die Bezeichnung Hydroparvolindicarbonsäureäther zu. Bei der Darstellung des Körpers muß wegen des Entweichens von etwas Ammoniak und wegen eines geringen Anfluges von kohlensaurem Ammoniak im Kühler stets ein geringer Ueberschuß von Ammoniak angewandt werden. Die Ausbeute an einmal aus Alkohol umkrySTALLISIRTEM Product schwankt dann in der Regel zwischen 70 und 76 pC. der theoretisch möglichen. Sie läßt sich auch nicht vermehren, wenn man im geschlossenen Rohr bei 100° die Condensation vornimmt.

Der Hydroparvolindicarbonsäureäther gleicht in seinen Eigenschaften noch überaus dem Hydrocollidindicarbonsäure-

äther. Er ist unlöslich in kaltem wie in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, dagegen un-
 gemein leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, Benzol und
 Chloroform. Aus Alkohol krystallisirt er in harten compacten,
 sehr flächenreichen Prismen, die eine deutliche hellblaue
 Fluorescenz zeigen.

Parvolindicarbonsäureäther,



Mit Leichtigkeit lassen sich auch dem Hydroparvolindi-
 carbonsäureäther durch Oxydation mit salpetriger Säure zwei
 Wasserstoffatome entziehen und er selbst geht dabei in ein
 eigentliches Pyridinderivat, den basischen Parvolindicarbon-
 säureäther, über.

Man übergießt den Hydroäther mit einer Schicht Alkohol
 und leitet so lange salpetrige Säure ein, bis der feste Aether
 vollkommen verschwunden ist und eine herausgenommene
 Probe nach dem Abblasen des Alkohols sich klar in Salzsäure
 löst. Dann wird der überschüssige Alkohol auf dem Wasser-
 bad vertrieben und der Parvolindicarbonsäureäther durch
 Natronlauge aus der etwa gebildeten salpetersauren Verbin-
 dung abgeschieden. Durch Kaliumcarbonat in ätherischer
 Lösung getrocknet, geht er sofort bei der Destillation von
 305 bis 308° über.

0,3553 g gaben 0,8339 CO₂ und 0,2373 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₂₁ O ₄ N	Gefunden
C	64,51	64,00
H	7,53	7,40.

Der Parvolindicarbonsäureäther bildet ein dickflüssiges
 und, wenn rein, vollkommen farbloses Oel von schwach aro-
 matischem Geruch. Er löst sich nicht in Wasser, leicht aber

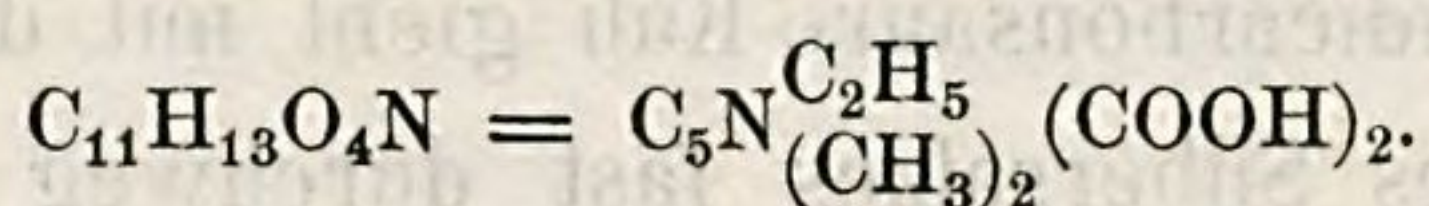
in den gewöhnlichen übrigen Lösungsmitteln. Mit Mineralsäuren bildet er überaus hygroskopische, leicht lösliche Salze.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{15}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$, wird erhalten durch Versetzen der salzsauren Lösung des Aethers mit alkoholischem Platinchlorid. Nach langem Stehen und nachdem die Flüssigkeit fast vollkommen verdunstet ist, krystallisirt es in langen, bis centimetergroßen, schön rothen Prismen aus, die, einmal ausgeschieden, sich schwer in Alkohol, leichter dagegen in Wasser lösen. Es schmilzt schon bei 139° zu einer rothen Flüssigkeit, die sich bei 185° zu zersetzen beginnt.

0,2367 g gaben 0,0474 Pt.

	Berechnet für $(C_{15}H_{21}O_4N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	20,06	20,03.

Parvolindicarbonsäure,



Die Verseifung des Parvolindicarbonsäureäthers geht durchaus nicht so leicht von statten, wie die des Collidindicarbonsäureäthers. Sie wird am besten durch Digestion des Aethers mit einem großen Ueberschuß von concentrirtem alkoholischen Kali im geschlossenen Rohr bei 100° bewirkt. Nach 4 bis 5 Stunden ist die Verseifung beendet. Das Kalisalz der Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol und kann auch durch Aether daraus nur unvollkommen gefällt werden. Man verfährt am besten so, daß man die vollkommen klare Lösung des Kalisalzes noch mit Alkohol verdünnt und durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Kali abstumpft. Das ausgefallene kohlensaure Kali ist in der Regel so voluminös, daß ein directes Absaugen und Auswaschen unthunlich ist. Man verdampft daher die dicke Masse auf dem Wasserbad zur Trockne und trennt das Kalisalz der Parvolindicar-

bonsäure von dem jetzt krystallinisch gewordenen Kaliumcarbonat durch Ausziehen mit heissem Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt das parvolindicarbonsaure Kali als ein fast rein weisses, höchst hygroskopisches Krystallmehl zurück.

Nimmt man die Verseifung im offenen Gefäfs vor, so läuft man stets Gefahr, dafs ein Theil nur zur Aethersäure verseift ist. Man ist dann genöthigt, die Verseifung des theilweis gebildeten äthersauren Kalis in wässeriger Lösung durch Kochen mit wässeriger Kalilauge zu Ende zu führen. Man leitet hierauf von Neuem Kohlensäure ein, dampft zur Trockne und zieht mit Alkohol aus. Der letztere Weg ist besonders darum unbequem und zeitraubend, weil die wässerige Lösung des höchst hygroskopischen Kalisalzes sich schwierig zur Trockne dampfen läfst, was aber zur Trennung vom Kaliumcarbonat unbedingt nöthig ist.

Das parvolindicarbonsaure Kali giebt mit den Metallsalzen mit Ausnahme des Silbersalzes fast durchweg leicht lösliche Niederschläge. Baryt- und Kalksalze fallen gar nicht, Eisenchlorid ebenfalls nicht, färbt sich aber damit dunkelroth. Zink- und Cadmiumsulfat geben voluminöse Niederschläge, wogegen Bleinitrat gar nicht und Bleiacetat nur partiell gefällt wird. Kupfersulfat bildet einen lichtblauen amorphen, beim Kochen feinkörnig werdenden, ziemlich leicht löslichen Niederschlag.

Zur Darstellung der freien Säure ist nur das Silbersalz geeignet. Es fällt beim Vermischen äquivalenter Mengen von Silbernitrat und verdünnter Kalisalzlösung als amorpher gelatinöser Niederschlag nieder, der sich nur äufserst schwierig absaugen und auswaschen läfst. Nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff krystallisirt die freie Parvolindicarbonsäure beim Eindampfen der vom Schwefelsilber abfiltrirten Lösung in dicken flächenreichen Prismen aus.

Die Parvolindicarbonsäure löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und auch in Alkohol, sehr leicht in heissem Wasser. Sie besitzt stark saure Reaction und sauren, etwas bitterlichen Geschmack. Sie krystallisirt ohne Wasser und schmilzt bei 289 bis 290° unter plötzlicher und totaler Zersetzung.

0,2349 g gaben 0,5085 CO₂ und 0,1256 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ O ₄ N	Gefunden
C	59,19	59,04
H	5,83	5,94.

Das *Baryumsalz*, C₁₁H₁₁O₄NBa + 3 H₂O, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in rhombenförmigen Blättchen. Man erhält es durch Kochen der heissen wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Es scheidet sich dann beim Eindampfen der filtrirten Lösung meist in Krusten ab.

0,3016 g lufttrockenen Salzes verloren bei 150° 0,0410 H₂O und gaben 0,1427 BaCO₃.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₄ NBa + 3 H ₂ O	Gefunden
Ba	33,22	32,90
3 H ₂ O	13,10	13,58.

Chlorwasserstoff-Parvolindicarbonsäure, (C₁₁H₁₃O₄N)₂HCl + H₂O. — Gleich der Collidindicarbonsäure löst sich auch die Parvolindicarbonsäure leicht und reichlich in heisser Salzsäure auf. Beim Erkalten krystallisirt eine Salzsäureverbindung in vollkommen wasserhellen, stark glänzenden Prismen aus, die unter Anwendung von viel Lösungsmittel und bei langsamem Verdunsten in grossen, anscheinend monoklinen Krystallen erhalten werden können. Die Verbindung unterscheidet sich aber wesentlich von der entsprechenden Verbindung der Collidindicarbonsäure und den später beschriebenen analogen Verbindungen; sie enthält nämlich auf 2 Mol. Parvolindicarbonsäure 1 Mol. Salzsäure. Das eine Molecul

Wasser, das sie bindet, geht zwar bei 150° fort, konnte aber nicht genau bestimmt werden, da die Verbindung hierbei gleichzeitig etwas Salzsäure mitverliert, wie eine vorgenommene Chlorbestimmung beweist.

1. 0,2520 g gaben 0,4829 CO₂ und 0,1305 H₂O.

2. 0,5303 „ „ 0,1575 AgCl.

3. 0,4075 „ „ 0,1230 „

	Berechnet für (C ₁₁ H ₁₃ O ₄ N) ₂ HCl + H ₂ O	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	52,34	52,26	—	—
H	5,79	5,83	—	—
Cl	7,29	—	7,29	7,46.

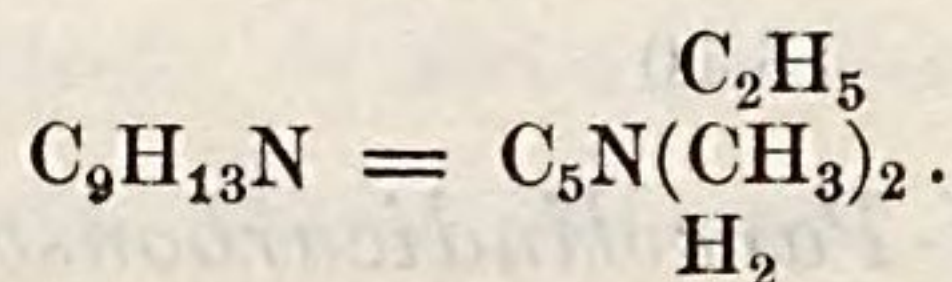
0,3971 g verloren bei 150° 0,0197 g oder 4,96 pC.

Nach obiger Formel verlangt 1 Mol. H₂O 3,59 pC.

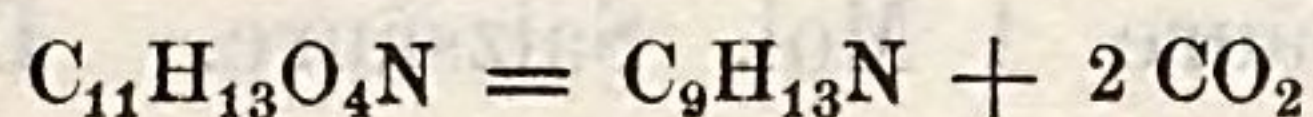
0,3774 g auf 150° erhitzter Substanz gab 0,1044 AgCl, entsprechend 6,88 pC. Cl, wogegen der Chlorgehalt der wasserfreien Substanz sich auf 7,56 pC. berechnet.

Die Aethersäure habe ich nicht eingehend untersucht, da dies mit der Isobutyllutidindicarbonäthersäure, wie später folgt, ausführlich geschehen ist.

Parvolin,



Wie aus allen Benzol- und Pyridincarbonsäuren mit Leichtigkeit die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe oder Pyridinbasen gewonnen werden, so läßt sich auch aus der Parvolindicarbonsäure leicht und quantitativ das Parvolin selbst erhalten. Schon für sich auf dem Platinblech erhitzt, entwickeln die freie Säure und die parvolindicarbonsauren Salze den charakteristischen Geruch des Parvolins. Bequemer geschieht die Darstellung durch Erhitzen des Gemenges von 1 Th. Kalisalz und 2 Th. Kalk. Die Säure zerfällt dann nach der Gleichung :



glatt in Kohlendioxyd und Parvolin. Man füllt mit dem Gemenge eine ziemlich weite Verbrennungsröhre zur Hälfte an und fängt die Destillationsproducte in einer Vorlage mit daranstossendem, mit Salzsäure gefülltem Absorptionsapparate auf. Man erhitzt, während ein mässig starker Wasserstoffstrom hindurchstreicht, zuerst gelinde und dann stärker.

Nach zehn Minuten ist die Destillation beendet. Man scheidet nun zunächst aus der vorgelegten Salzsäure das Parvolin durch Kali ab, fügt den in der Vorlage condensirten Theil hinzu und spült mit Aether nach. Nachdem die schwach ätherische Lösung sorgfältig mit festem Kali getrocknet ist, geht die Base bei der ersten Destillation bei 183 bis 188° über, bei der zweiten fast constant bei 186°.

Das so erhaltene Parvolin ist eine vollkommen wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Es besitzt das specifische Gewicht 0,916 bei 14° gegen Wasser von 14°. Das Parvolin theilt mit den meisten Pyridinbasen die Eigenschaft, in kaltem Wasser bei weitem löslicher zu sein, als in heissem. Es löst sich bei 0° in 73 Th. Wasser vollkommen auf; die Lösung trübt sich aber sofort bei Erhöhung der Temperatur und scheidet in der Wärme das gesammte Parvolin in öligen Tropfen aus. Der Luft ausgesetzt färbt sich das Parvolin nur im unreinen Zustand dunkler. Die wässerige Lösung hesitzt intensiv bitteren Geschmack und giebt mit Chromsäure sofort einen dicken, mit Pikrinsäure erst nach kurzer Zeit, sofort aber beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab, einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren läßt und bei 119 bis 120° schmilzt.

Die wässerige Lösung des Parvolins giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge. Jodkalium und die Salze der alkalischen Erden fallen nicht, von den Metallen der Schwefel-

ammoniumgruppe giebt nur Zinksulfat einen starken voluminösen Niederschlag, dagegen Eisenchlorid nur langsam eine im Ueberschufs wieder lösliche Fällung, Nickelsulfat und Kobaltnitrat nur äusserst langsam schwache Fällungen. Bleinitrat giebt sofort einen starken weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen und im Ueberschufs von Bleinitrat wieder löst. Bleiacetat verursacht nur schwache Trübung, wogegen Kupfersulfat sofort einen hellgrünen unlöslichen Niederschlag und Quecksilberchlorid eine dicke weisse Fällung giebt, die sich leicht beim Erhitzen löst und in der Kälte in langen Prismen wieder abscheidet. Salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silber fallen zum Unterschied vom symmetrischen Collidin gar nicht.

Dieses Parvolin ist mit keiner der bisher bekannten Basen von der Formel $C_9H_{13}N$ identisch. Die erste, mit α -Parvolin bezeichnete, von Williams*) und von Thenius**) im Steinkohlentheer aufgefundene Base hat zwar einen nur um einige Grade höher liegenden Siedepunkt (188°), besitzt aber ein bedeutend höheres specifisches Gewicht = 0,986 bei 22° . Die zweite, mit β -Parvolin bezeichnete Base, von Oechner***) aus Cinchonin gewonnen, siedet bei 220° , was eine Identität wohl ausschliesst. Das dritte bekannte Parvolin endlich ist von Waage†) aus Propylaldehydammoniak gewonnen und unterscheidet sich von dem von mir erhaltenen ausser durch den beträchtlich höheren Siedepunkt (198 bis 200°) noch durch den Niederschlag mit Jodkalium und den bei 149° liegenden Schmelzpunkt des Pikrats.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{13}N)_2H_2PtCl_6$, fällt sofort beim

*) Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1854, 495.

**) Daselbst f. 1861, 502.

***) Compt. rend. **91**, 296.

†) Wiener Monatsh. f. Ch. **4**, 718.

Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit alkoholischem Platinchlorid als krystallinische Masse aus. Es löst sich leicht wieder in heissem Wasser und auch in Alkohol und schmilzt bei 210 bis 211°.

0,2465 g gaben 0,2845 CO₂, 0,0963 H₂O und 0,0715 Pt.

	Berechnet für (C ₉ H ₁₃ N) ₂ H ₂ PtCl ₆	Gefunden
C	31,67	31,48
H	4,10	4,34
Pt	28,88	29,00.

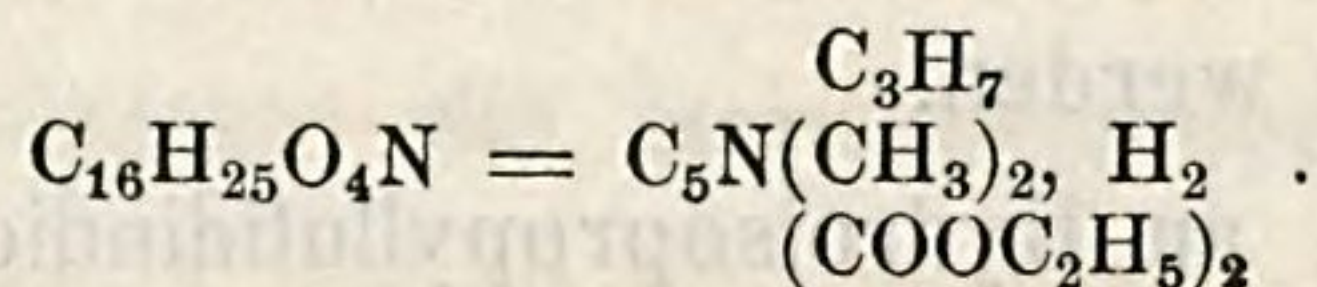
Das *Dichromat*, (C₉H₁₃N)₂H₂Cr₂O₇, fällt sofort bei Zusatz von Chromsäurelösung zur wässerigen Lösung der Base als dicker krystallinischer Niederschlag nieder, der sich leicht beim Erwärmen in Wasser wieder auflöst. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser, schwärzt sich, im Capillarrohr erhitzt, bei ungefähr 180° und ist bei 200° unter totaler Zersetzung vollständig zusammengeschmolzen. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt sie unter lebhaftem Funkensprühen, wobei reines Chromoxyd zurückbleibt.

0,2109 g gaben 0,0667 Cr₂O₃.

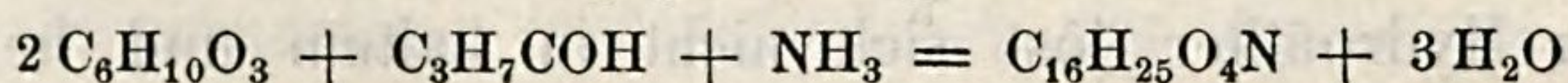
	Berechnet für (C ₉ H ₁₃ N) ₂ H ₂ Cr ₂ O ₇	Gefunden
Cr	21,44	21,68.

II. Isobutylaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak.

Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäther,



Gleich der Darstellung des Hydroparvolindicarbonsäureäthers vollzieht sich auch die Condensation von Isobutylaldehyd mit Acetessigäther und Ammoniak in höchst einfacher Weise. Entsprechend der Bildungsgleichung :



erwärmt man 50 g Acetessigäther (2 Mol.), 14 g Isobutylaldehyd (1 Mol.) mit der zugehörigen Menge alkoholischen.

Ammoniaks (1 Mol.) in ganz derselben Weise, wie bei der Condensation mit Propylaldehyd angegeben wurde. Es empfiehlt sich von vornherein die Anwendung einer möglichst concentrirten Ammoniaklösung, da der gebildete Körper auch in kaltem Alkohol leicht löslich ist und beim Erkalten der Reactionsmasse nicht auskrystallisirt. Man läßt nun entweder an der Luft oder besser über Schwefelsäure den Alkohol verdunsten und erhält den Körper in langen Prismen krystallisirt. Ein Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad ist unthunlich, da der Körper schon unter der Siedetemperatur des Wassers schmilzt. Zum Umkrystallisiren eignet sich verdünnter, circa 90procentiger Alkohol, in dem der Aether sich in der Wärme leicht auflöst und aus dem er beim Erkalten fast vollständig wieder ausfällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist der Körper rein; er schmilzt bei 97° zu einer farblosen Flüssigkeit.

1. 0,1934 g gaben 0,4568 CO_2 und 0,1433 H_2O .
2. 0,2106 g gaben 8,25 cbem N bei $10,5^{\circ}$ und 766 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$	Gefunden	
		1.	2.
C	65,08	64,37	—
H	8,47	8,24	—
N	4,74	—	4,72.

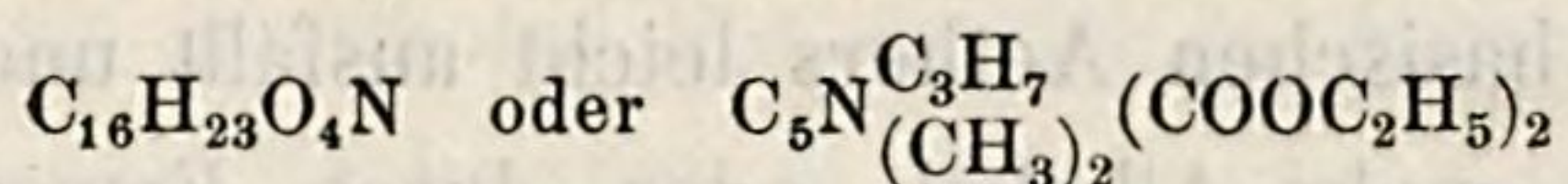
Analog dem Hydroparvolindicarbonsäureäther muß dieser Körper mit dem Namen eines Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäthers belegt werden.

Die Ausbeute an Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäther schwankte, da man der zuletzt auskrystallisirenden Menge, die in schmierige Mutterlaugen eingebettet war, nicht gut habhaft werden konnte, in der Regel zwischen 60 und 65 pC. der theoretisch möglichen.

Der Hydroäther löst sich nicht in kaltem und heißem Wasser, schwer in kaltem verdünnten Alkohol, leicht dagegen in kaltem absoluten Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

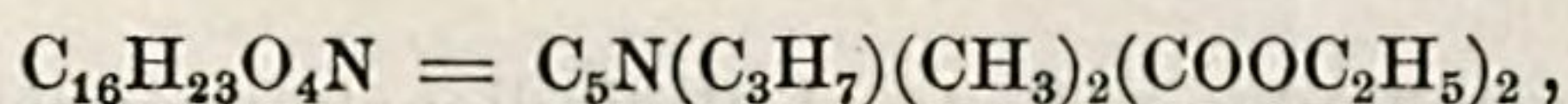
In fast jedem Verhältniß löst er sich in siedendem Alkohol und Chloroform. Er krystallisirt, wie schon erwähnt, aus verdünntem Alkohol und besser noch beim Verdunsten der ätherischen Lösung in langen farblosen Prismen, die, wenn auch nicht sehr deutlich, eine hellblaue Fluorescenzerscheinung aufweisen.

Es war zu erwarten, aus dem Körper von der Formel $C_{16}H_{25}O_4N$ den Isopropyllutidindicarbonsäureäther :



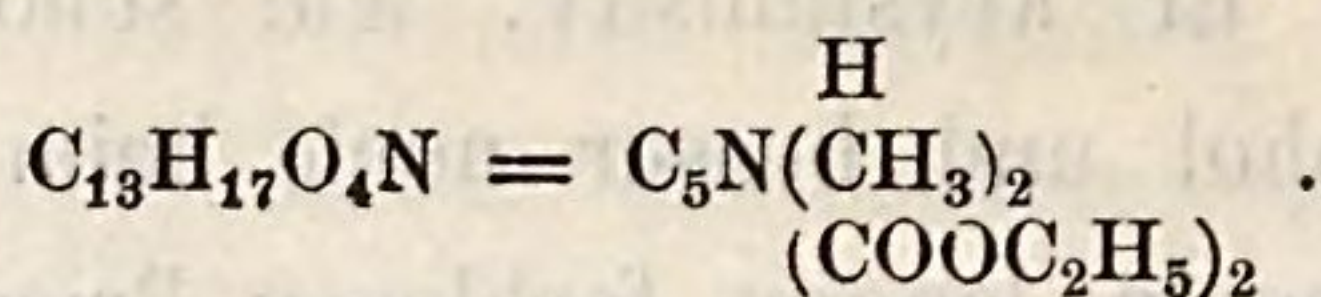
und schliesslich das Isopropyllutidin, $C_5NH_2(C_3H_7)(CH_3)_2$, selbst zu erhalten. Allein es zeigte sich bald, dafs bei der Oxydation mit salpetriger Säure eine Ueberführung in ein basisches Pyridinderivat wohl eingetreten, aber dafs die Oxydation auch noch in anderem Sinn verlaufen war.

Es entstand ein überaus schön krystallisirender basischer Körper, dessen gut übereinstimmende Analysen zur empirischen Formel $C_{13}H_{17}NO_4$ führten. Vergleicht man diese Formel mit der des erwarteten Isopropyllutidindicarbonsäureäthers :



so sieht man sofort, dafs letztere sich von der des erhaltenen Körpers durch den Mehrgehalt von C_3H_6 unterscheidet und dafs wahrscheinlich an Stelle des einen der zu oxydirenden zwei Wasserstoffatome die Isopropylgruppe $\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH$ selbst eliminirt worden war. Dieses aus der empirischen Formel geschlossene Resultat mußte in den ferneren Derivaten des erhaltenen Körpers seine Bestätigung finden.

In der That wurde durch Verseifung des Körpers $C_{13}H_{17}O_4N$ eine Dicarbonsäure und schliesslich aus dieser ein Lutidin C_7H_9N erhalten, mithin war der Körper $C_{13}H_{17}O_4N$ als der Diäthyläther einer Lutidindicarbonsäure selbst zu betrachten.

Lutidindicarbonsäureäther,

Die Darstellung des Lutidindicarbonsäureäthers geschieht auf dieselbe Weise wie die Darstellung des Parvolindicarbonsäureäthers. Es empfiehlt sich aber die Anwendung von etwas mehr Alkohol, da die mitgebildete salpetersaure Verbindung des basischen Aethers leicht ausfällt und durch Hinzufügen von mehr Alkohol, oder durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden muß. Wenn eine Probe nach Verdunsten des Alkohols sich klar in Salzsäure auflöst, verdampft man den Alkohol auf dem Wasserbad und scheidet den Lutidindicarbonsäureäther durch Natronlauge ab.

Handelt es sich lediglich um Darstellung des Lutidindicarbonsäureäthers, so kann man die etwas umständliche und Verlust bringende Isolirung des Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäthers vollständig umgehen und das Reactionsproduct von Acetessigäther, Isobutylaldehyd und Ammoniak sofort mit salpetriger Säure behandeln.

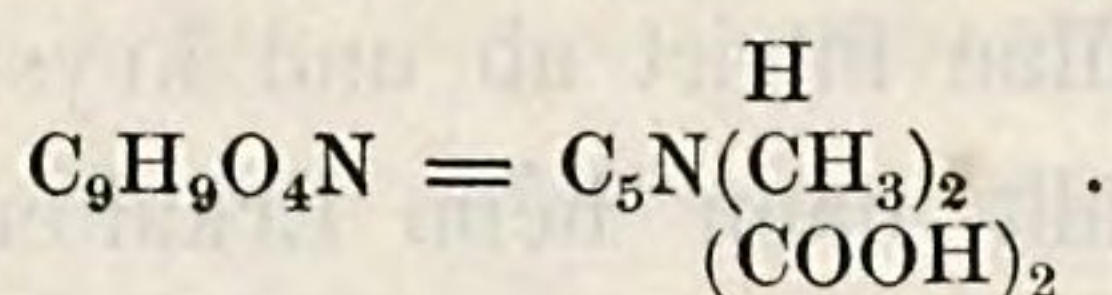
Der abgeschiedene feste Lutidindicarbonsäureäther wird auf dem Filter abgesogen und aus heißem Alkohol umkrystallisirt. Ist der Aether nicht aus reinem Hydroäther gewonnen worden, so empfiehlt es sich, den abgesogenen Aether in Salzsäure zu lösen und ihm die reichlich mitgebildeten schmierigen Producte zuvor durch Ausschütteln mit wenig Aether zu entziehen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Lutidindicarbonsäureäther rein und schmilzt bei 73° zu einer farblosen Flüssigkeit.

1. 0,1661 g gaben 0,3766 CO₂ und 0,0947 H₂O.
2. 0,1918 " " 0,4334 " " 0,1171 "
3. 0,3459 " " 16,5 cbcm N bei 3,5° und 750 mm Druck.
4. 0,2519 " " 11,7 " " " 9° " 742 " "

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N$	Gefunden			
		1.	2.	3.	3.
C	62,15	61,83	61,63	—	—
H	6,77	6,32	6,77	—	—
N	5,57	—	—	5,78	5,45.

Der Lutidindicarbonsäureäther löst sich sehr leicht in heifsem Alkohol und fällt beim Erkalten in langen prismatischen Nadeln krystallisirend zum größten Theil wieder aus. Leichter noch als in Alkohol löst er sich in Aether, aus dem er beim langsamen Verdunsten in das ganze Gefäß durchsetzenden, großen flachen Prismen erhalten werden kann. In den übrigen Lösungsmitteln, Benzol, Chloroform und Petroleumäther löst er sich ebenfalls leicht, unlöslich ist er dagegen in Wasser. Er schmilzt, wie schon erwähnt, bei 73° und destillirt bei 301 bis 302° vollkommen unzersetzt.

Lutidindicarbonsäure,



Der Lutidindicarbonsäureäther wird von wässriger Kalilauge zwar nur äußerst schwierig angegriffen, von alkoholischer Kalilösung aber sehr leicht und glatt verseift. Nach halbstündigem Kochen des Aethers mit der berechneten Menge verdünnter alkoholischer Kalilauge ist die Verseifung beendet. Das gebildete Kalisalz scheidet sich als feste Masse ab, kann aber durch Hinzufügen von viel Alkohol und Aufkochen wieder in Lösung gebracht werden. Beim Erkalten und einigem Stehen erstarrt die vorher klare alkoholische Lösung vollkommen, wobei sich das Kalisalz zunächst in kleinen, zu Kügelchen vereinigten Nadeln abscheidet. Die kleinen Kugeln bedingen, solange die Masse noch durchsichtig ist, ein froschlaichartiges Aussehen. Ist endlich die Masse vollkommen erstarrt, so wird sie mit der Pumpe abgesogen und kann von

Neuem aus heifsem Alkohol umkrystallisirt werden. Auch der abfiltrirte Alkohol enthält noch reichliche Mengen Kalisalz gelöst.

Das lutidindicarbonsaure Kali bildet nach dem Verdunsten des noch adhärenden Alkohols ein schneeweifses Krystallmehl, das vollkommen luftbeständig ist. Es löst sich leicht in Wasser und kann daraus beim langsamen Verdunsten der Lösung in langen spiefsigen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Die Darstellung der freien Säure geschah zwar anfangs durch Zersetzen des schön krystallinischen Bleisalzes, bald aber zeigte sich, dafs die Säure so wenig basische Eigenschaften besitzt, dafs sie direct mit Salzsäure aus der concentrirten wässerigen Kalisalzlösung ausgefällt werden kann. Versetzt man eine concentrirte Kalisalzlösung mit verdünnter Salzsäure in der Kälte, so fällt die Säure zunächst flockig aus, wird aber fast augenblicklich krystallinisch und setzt sich körnig zu Boden. Man filtrirt ab und krystallisirt aus heifsem Wasser um. Sie fällt dann beim Erkalten in fein verfilzten Nadelchen aus, die, wie die Analyse ergab, ein halbes Molecul Wasser binden.

1. 0,2292 g gaben 0,4422 CO_2 und 0,0995 H_2O .

2. 0,2348 g „ 0,4539 „ „ 0,1012 „

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
C	52,94	52,64	52,72
H	4,90	4,82	4,77.

Die Lutidindicarbonsäure löst sich sehr schwer in kaltem, reichlich aber in heifsem Wasser. Alkohol und Aether nehmen sehr wenig davon auf. Sie besitzt stark saure Reaction und sauren Geschmack. Das halbe Molecul Krystallwasser hält sie so hartnäckig fest, dafs es ohne partielle Zersetzung der Säure nicht ausgetrieben werden kann. Sie besitzt einen so hohen Schmelzpunkt, dafs er nach den üblichen Methoden nicht bestimmbar ist. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt

sie unter gleichzeitiger Verkohlung und Entwicklung des Geruchs nach Lutidin.

Die Salze der Lutidindicarbonsäure krystallisiren meist gut.

Das *Baryumsalz*, $C_9H_7O_4NBa + 2H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird erhalten durch Kochen der heifs gesättigten wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Es scheidet sich beim Eindampfen in harten Krystallkrusten ab und verliert sein Krystallwasser bei 150° .

0,4683 g verloren 0,0449 H_2O und gaben 0,2511 $BaCO_3$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7O_4NBa + 2H_2O$	
H_2O	9,83	9,58
Ba	37,43	37,28.

Das *Bleisalz*, $C_9H_7O_4NPb + 2H_2O$, wird durch Fällen einer Kalisalzlösung mit Bleiacetat oder Nitrat erhalten. Es fällt hierbei zunächst als amorpher flockiger Niederschlag nieder, verwandelt sich aber binnen kurzer Zeit in schöne dicke Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,3632 g verloren bei 120° 0,0300 H_2O und gaben 0,1736 Pb.

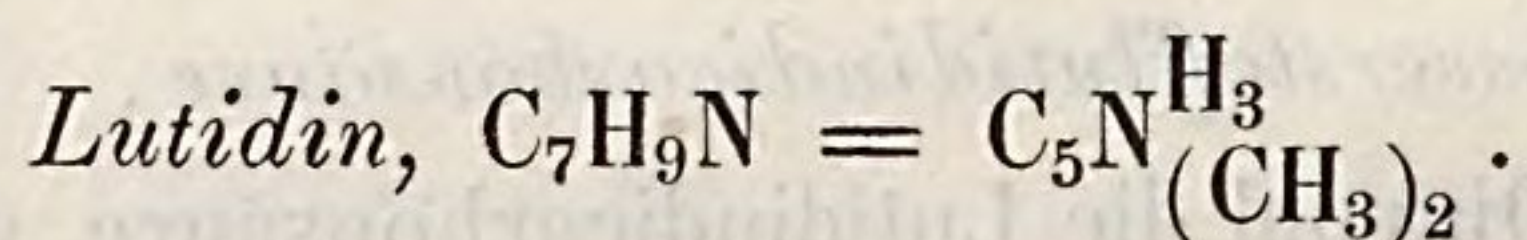
	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_7O_4NPb + 2H_2O$	
H_2O	8,25	8,26
Pb	47,44	47,79.

Chlorwasserstofflutidindicarbonsäure, $C_9H_9O_4N, HCl + 2H_2O$. — Obwohl die Lutidindicarbonsäure wenig basische Eigenschaften besitzt und durch Salzsäure aus ihrem Kalisalz ausgefällt werden kann, geht sie beim Aufkochen mit Salzsäure doch eine gut krystallisirende salzsaure Verbindung ein. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Chlorhydrat in dicken, stark lichtbrechenden Prismen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schon bei 100° verlieren die Krystalle ihr Wasser, zugleich aber auch einen Theil ihrer Salzsäure; bei 120° geht die gesammte Salzsäure fort. Es wurde daher bei letzterer Temperatur der Gesamtverlust bestimmt, wobei vollständig chlorfreie Lutidindicarbonsäure zurückblieb.

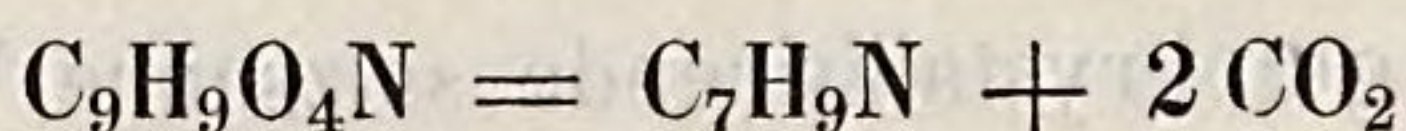
1. 0,2241 g gaben 0,1201 AgCl oder 0,0297 Cl.
2. 0,2138 g verloren bei 120° 0,0569 H₂O + HCl.

	Berechnet für C ₉ H ₉ O ₄ N, HCl + 2 H ₂ O	Gefunden
Cl	13,64	13,25
HCl + 2 H ₂ O	27,10	26,41.

Das lutidindicarbonsaure Kali fällt Quecksilberoxydul- und Silbernitrat sofort voluminös, von denen aber das erstere Salz sich nach einiger Zeit in lange Prismen umsetzt. Quecksilberchlorid wird erst nach langer Zeit als feinkörniger Niederschlag gefällt. Kupfer- und Cadmiumsulfat verursachen beide voluminöse Niederschläge, von denen der erstere nach einiger Zeit, schneller beim Aufkochen, feinkörnig krystallinisch wird, während der Cadmiumniederschlag unter denselben Umständen sich in lange, wasserhelle und stark glänzende Prismen umsetzt. Von den übrigen Metallsalzen giebt nur noch Zinksulfat einen erst beim Kochen reichlich sich ausscheidenden voluminösen Niederschlag und Eisenchlorid eine rothbraune Fällung von anscheinend Eisenhydroxyd. Die Salze der alkalischen Erden werden auch aus sehr concentrirter Lösung nicht gefällt.



Auch die Lutidindicarbonsäure zerfällt glatt im Sinn der Gleichung :



in Kohlendioxyd und die ihr zu Grunde liegende Base, das Lutidin.

Die Darstellungsweise des Lutidins ist dieselbe wie die des Parvolins. Bei der trockenen Destillation von einem Theil Kalisalz mit zwei Theilen Kalk geht das Lutidin als wenig gefärbtes Oel über, das schon bei der ersten Destillation vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 145° siedet.

Dieses Lutidin ist zwar mit keinem der in der Literatur bisher bekannten Lutidine identisch, wohl aber mit der kürzlich von Herrn Epstein im hiesigen Laboratorium aus einer Lutidintricarbonsäure erhaltenen Base *).

Da die Lutidintricarbonsäure Epstein's in Folge ihrer Bildung zwei Carboxyle an derselben Stelle wie die hier behandelte Dicarbonsäure hatte, das dritte aber sich an der Stelle befand, an welcher bei der Lutidindicarbonsäure früher das Aldehydradical gewesen war, mußten nothwendigerweise beide Basen identisch sein.

Das von mir erhaltene Lutidin stimmte denn auch mit dem Epstein's, welches dieser ausführlich beschreibt, in allen Punkten überein. Es wurde daher nur das Platindoppelsalz analysirt und die Identität der schon im Siedepunkt (145°) übereinstimmenden Basen durch die Schmelzpunkte des Platindoppelsalzes (bei 215°), des in rhombenförmigen Tafeln krystallisirenden Pikrats (bei 161°) und des prismatische Nadeln bildenden Chromats (bei 90 bis 91°) nachgewiesen.

Gelegentlich der von Herrn Epstein ausgeführten Oxydation des aus Lutidintricarbonsäure gewonnenen Lutidins wurde von demselben auch das von mir erhaltene verwandt und dabei ebenfalls Isocinchomeronsäure gewonnen.

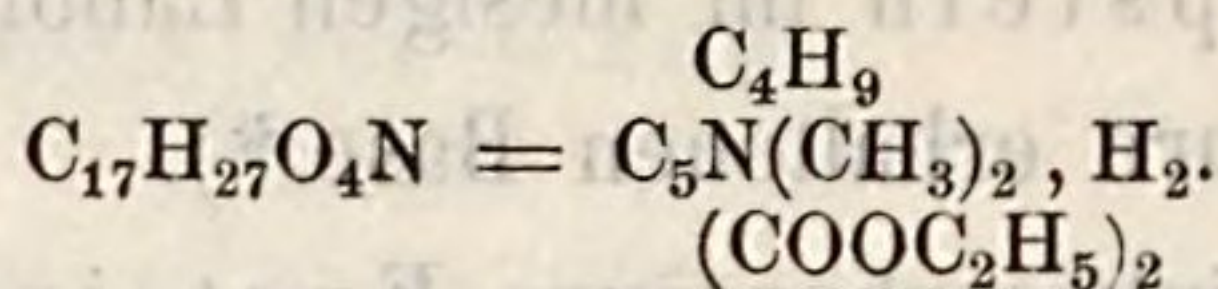
Das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$, fällt sofort bei Zusatz von Platinchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als gelber krystallinischer Niederschlag. Es löst sich leicht in heißem Wasser und wird daraus in dicken Prismen erhalten.

0,2797 g gaben 0,2759 CO_2 , 0,0887 H_2O und 0,0866 Pt.		
	Berechnet für	Gefunden
	$(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$	
C	27,01	26,88
H	3,31	3,52
Pt	31,03	30,96.

*) Ann. Chem. **231**, 17.

III. Valeraldehyd, Acetessigäther und Ammoniak.

Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther,



Obwohl es in einem vorläufig angestelltem Versuch *) nicht gelungen war, das Valeraldehydammoniak in gleicher Weise wie Acetaldehydammoniak mit Acetessigäther zu condensiren, so gelingt die Vereinigung doch leicht, wenn man den Valeraldehyd als solchen anwendet und die entsprechende Menge Ammoniak in alkoholischer Lösung hinzufügt.

Gemäfs der Gleichung :

$2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + \text{NH}_3 = \text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$
erhitzt man 90 g (2 Mol.) Acetessigäther, 30 g (1 Mol.) Valeraldehyd mit der entsprechenden Menge (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks mehrere Stunden nach der früher angegebenen Weise.

Der gebildete Körper, der nach Analogie mit den beiden vorher beschriebenen Condensationen einen Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther darstellt, ist wegen seiner ungemein leichten Löslichkeit in Alkohol nur äußerst schwierig durch Krystallisation aus der dicklich gewordenen und schwach gelb gefärbten Reactionsmasse zu isoliren. Man muß das Product wochenlang stehen lassen, ehe eine einigermaßen reichliche Krystallmasse sich abscheidet und auch dann noch lassen sich die klebrigen Mutterlaugen schwer absaugen und der unangenehme Valeriansäuregeruch kaum entfernen. Besser und sofort gelingt die Isolirung des Hydroäthers, wenn man die erkaltete Reactionsmasse unter Zusatz einer geringen Menge Salzsäure etwa in das doppelte Volumen Wasser gießt und längere Zeit energisch mit einem Glasstab umrührt. Die

*) Ann. Chem. **215**, 75.

Masse wird nach einiger Zeit zähflüssig und endlich ganz fest. Man läßt dann am besten noch über Nacht stehen, um die Masse vollkommen erstarren zu lassen und wäscht den grobkörnigen, gelb gefärbten rohen Hydroäther auf dem Filter mit Wasser aus, bis die mitgebildete Valeriansäure möglichst entfernt ist. Der rohe Aether wird dann an der Luft oder über Schwefelsäure getrocknet und entweder aus heißem Petroleumäther, oder aus verdünntem, circa 75 procentigem heißem Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist er rein und schmilzt bei 100°.

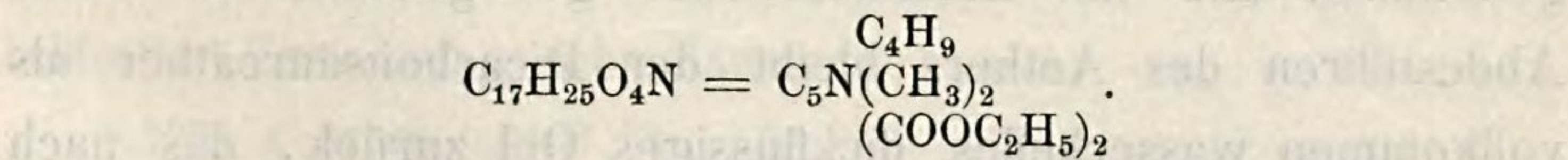
1. 0,1814 g gaben 0,4362 CO₂ und 0,1487 H₂O.
2. 0,1851 g " 0,4455 " " 0,1476 "
3. 0,2208 g " 9,5 cbcm N bei 8° und 749 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₇ H ₂₇ O ₄ N		1.	2.	3.
C	66,02	65,58	65,64	—
H	8,73	8,93	8,85	—
N	4,53	—	—	5,11.

Der Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäther bildet aus verdünntem Alkohol oder Petroleumäther krystallisirt lange, flächenreiche Prismen. Er ist vollkommen unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in heißem verdünnten Alkohol und heißem Petroleumäther. In absolutem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ja sogar in Eisessig löst er sich leicht auf. Auch er besitzt noch die Erscheinung der Fluorescenz in geringem Grad.

Die Ausbeute an einmal umkrystallisirtem Hydroäther betrug auch hier etwa 70 pC. der theoretisch berechneten.

Isobutyllutidindicarbonsäureäther,



Durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Hydroisobutyllutidindicarbonsäureäthers geht auch

dieser Hydroäther in das zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende basische Product, den Isobutyllutidindicarbonsäureäther, über, aber ohne dafs wie bei dem Product aus Isobutylaldehyd das Alkoholradical des Aldehyds mit oxydirt würde.

Zu dieser Oxydation verwendet man den rohen Hydroäther, wie er durch Salzsäure abgeschieden worden ist und verfährt nach der früher angegebenen Weise. Gegen Ende der Oxydation mufs man auch hier die alkoholische Lösung sich etwas erwärmen lassen, da sich leicht von mit übergerissener Salpetersäure die salpetersaure Verbindung des Aethers in der Kälte abscheidet. Wenn nach Abblasen des Alkohols eine Probe sich in heifser Salzsäure klar löst, ist die Oxydation beendet. Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbad bis eben die Masse zu schäumen beginnt und fügt eine reichliche Menge verdünnter Salzsäure hinzu. Der gebildete salzsaure Aether ist fast vollkommen unlöslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in heifsem. Um die bei Anwendung rohen Hydroäthers mitgebildeten nicht basischen Producte zu entfernen, filtrirt man die heifse, überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung möglichst schnell durch ein Faltenfilter. Die schmierigen Producte bleiben auf dem Filter zurück und das klare Filtrat erstarrt dann beim Erkalten vollkommen zu einer asbestartigen, seidenglänzenden Masse, die sich leicht absaugen läfst und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird. Nochmals aus verdünnter heifser Salzsäure umkrystallisirt, ist der salzsaure Aether rein. Der freie Isobutyllutidindicarbonsäureäther selbst wird dann durch Natronlauge abgeschieden, mit Aether aufgenommen und mit Kaliumcarbonat gut getrocknet. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt der Dicarbonsäureäther als vollkommen wasserhelles, dickflüssiges Oel zurück, das nach längerem Stehen über Schwefelsäure, um die letzten Spuren des Aethers zu entfernen, der Analyse unterworfen wurde.

0,2579 g gaben 0,6266 CO₂ und 0,1917 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₅ O ₄ N	Gefunden
C	66,44	66,27
H	8,14	8,26.

Der Isobutylutidindicarbonsäureäther, wie schon erwähnt, ein wasserhelles zähes Oel, besitzt schwachen, nicht unangenehmen Geruch und löst sich gleich allen organischen Säureäthern nicht in Wasser, wohl aber leicht in den übrigen üblichen Lösungsmitteln. Er läßt sich vollkommen unzersetzt destilliren und siedet bei 312 bis 318°. Er besitzt nur schwach basische Eigenschaften und bildet mit den Mineralsäuren meist schwer lösliche Salze, die bei Abwesenheit von freier Säure leicht durch Wasser theilweise zerlegt werden.

Das *salzsaure Salz*, C₁₇H₂₅O₄N, HCl, durch Auflösen des Aethers in heißer Salzsäure erhalten, bildet lange Nadeln, die beim Absaugen nicht durch Auswaschen mit Wasser von der adhärenden Salzsäure befreit werden können, da sich hierbei sofort der freie Aether abscheidet. An der Luft oder über Schwefelsäure längere Zeit getrocknet, verlieren sie jedoch die anhängende Salzsäure und bilden dann eine dem Asbest täuschend ähnliche Masse.

0,3616 g gaben 0,1638 AgCl.

	Berechnet für C ₁₇ H ₂₅ O ₄ N, HCl	Gefunden
Cl	11,52	11,23.

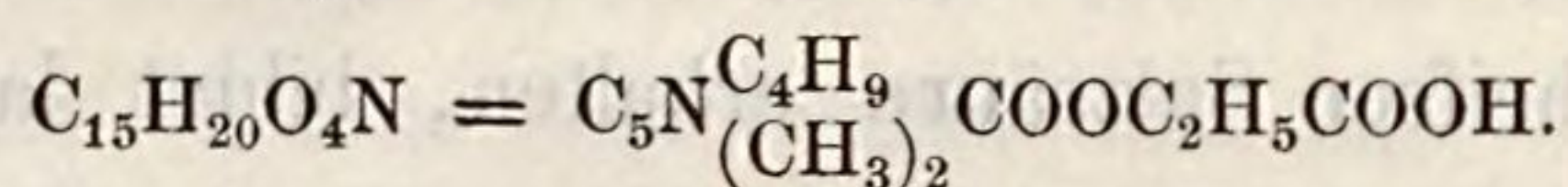
Das *Platindoppelsalz*, (C₁₇H₂₅O₄N)₂H₂PtCl₆, wird durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer schwach salzsauren Lösung des Aethers erhalten. Es fällt erst nach einiger Zeit in vierseitigen, fast würfelförmigen Prismen aus, die sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lassen und bei 207 bis 208° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,2231 g gaben 0,0423 Pt.

	Berechnet für (C ₁₇ H ₂₅ O ₄ N) ₂ H ₂ PtCl ₆	Gefunden
Pt	19,00	18,96.

Die Verseifung des Aethers zum Kalisalz der Dicarbonsäure gelang schon beim Parvolindicarbonsäureäther nur schwierig, beim Isobutyllutidindicarbonsäureäther läßt sie sich selbst im geschlossenen Rohr bei 100° nicht durchführen. Kochte man den Aether mit mehr alkoholischer Kalilauge als für zwei Carbäthoxylgruppen berechnet ist, so wurde selbst bei tagelangem Erhitzen am Rückflusskühler und Digestion des Aethers im geschlossenen Rohr bei 100° nur das Kalisalz der Aethersäure erhalten. Die zweite Carbäthoxylgruppe widersteht der Einwirkung alkoholischer Kalilauge hartnäckig, wird aber leicht angegriffen und vollständig verseift, wenn man das äthersaure Kali in wässriger Lösung einige Zeit kocht.

Isobutyllutidindicarbonäthersäure,



Das auf die oben beschriebene Art erhaltene Kalisalz der Aethersäure bleibt vollkommen im Alkohol gelöst. Um es vom überschüssig angewandten Kali zu trennen, führt man auch hier das letztere in kohlensaures Kali über und trennt beide wie bei der Darstellung des parvolindicarbonsauren Kalis angegeben wurde. Das isobutyllutidindicarbonäthersaure Kali hinterbleibt schliesslich als schwach gelblich gefärbtes, höchst hygroskopisches Krystallpulver.

Zur Darstellung der freien Säure eignet sich am besten das Quecksilberoxydsalz. Es fällt beim Versetzen der Kalisalzlösung mit Quecksilberchlorid nach kurzer Zeit krystallinisch nieder. Nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff dampft man das Filtrat zuerst auf dem Wasserbad und dann, sobald es sich unter Abscheidung von Oeltropfen zu trüben beginnt, bei 60 bis 70° ein. Die Säure krystallisirt in rosettenartig vereinigten Prismen aus. Nach nochmaligem Auflösen in warmem Wasser und Eindampfen bei derselben Temperatur ist die Säure rein und schmilzt bei 135°.

0,2113 g gaben 0,4973 CO₂ und 0,1502 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₂₁ O ₄ N ₁	Gefunden
C	64,51	64,19
H	7,52	7,90.

Die Isobutyllutidindicarbonäthersäure löst sich leicht in kaltem wie heissem Wasser und Alkohol und krystallisirt daraus in langen Prismen. Beim Auflösen in Wasser schmilzt sie schon weit unter der Siedetemperatur und fällt daher auch beim Eindampfen auf dem Wasserbad ölig aus. Sie bindet kein Krystallwasser und schmilzt, wie erwähnt, bei 135° zu einer farblosen Flüssigkeit, die von 230° an sich unter Entwicklung von Kohlensäure zu zersetzen beginnt.

Das äthersaure Kali giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen flockigen, beim Kochen dichter werdenden Niederschlag, der ebenfalls zur Darstellung der freien Säure geeignet ist. Essigsaures Blei giebt einen schmutzig gelbweissen und salpetersaures Silber einen dicken weissen Niederschlag. Salpetersaures Blei fällt gar nicht. Quecksilberchlorid giebt das erwähnte schön krystallinische Quecksilberoxydsalz. Charakteristisch und besonders zur Unterscheidung vom dicarbon-sauren Salz geeignet ist das Quecksilberoxydulsalz. Es fällt bei Zusatz von Quecksilberoxydulnitrat zur Kalisalz₁lösung als weisser voluminöser Niederschlag nieder, der sich durch Erwärmen löst und beim Erkalten in fein verfilzten langen Nadeln wieder ausfällt. Versucht man es aus Wasser umzu-krystallisiren, oder überhaupt mit Wasser auszuwaschen, so wird es unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt. Die übrigen Metallsalze werden nicht gefällt.

Das *Baryumsalz*, (C₁₅H₂₀O₄N)₂Ba + 5 H₂O, wird erhalten durch Sättigen einer wässerigen Lösung der Säure mit Baryum-carbonat. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und kry-stallisirt daraus in rhombenförmigen Blättchen.

0,4101 g verloren bei 120° 0,0468 H₂O und gaben gegläht 0,1023 BaCO₃.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₅ H ₂₀ O ₄ N) ₂ Ba + 5 H ₂ O	
Ba	17,38	17,35
H ₂ O	11,49	11,41.

Das *Calciumsalz*, (C₁₅H₂₀O₄N)₂Ca + 4 H₂O, wird wie das Baryumsalz erhalten und krystallisirt in zu Krusten vereinigten dünnen Blättchen.

0,3630 g verloren bei 120° 0,0393 H₂O und gaben gegläht 0,0223 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₅ H ₂₀ O ₄ N) ₂ Ca + 4 H ₂ O	
Ca	5,99	6,14
H ₂ O	10,78	10,82.

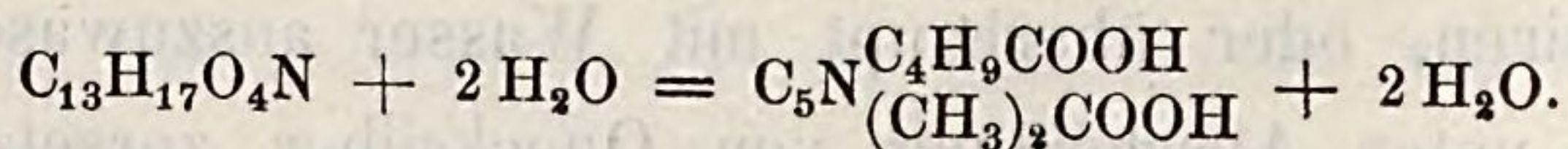
Chlorwasserstoffisobutyllutidindicarbonsäure, C₁₅H₂₁O₄N, HCl + 2 H₂O. — Löst man Isobutyllutidindicarbonsäure in heißer Salzsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten die Salzsäureverbindung in dicken flächenreichen, anscheinend monoklinen Prismen aus. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol.

0,3478 g gaben 0,1491 AgCl.

0,3833 g verloren bei 120° 0,0408 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₂₁ O ₄ N, HCl + 2 H ₂ O	
Cl	10,38	10,58
H ₂ O	10,24	10,64.

Isobutyllutidindicarbonsäure,



Man kann, wie schon angeführt, die Isobutyllutidindicarbonsäure nicht direct aus dem Aether gewinnen, wohl aber aus der Aethersäure. Man kocht das äthersaure Kali einige Zeit mit concentrirter Kalilauge, stumpft dann auch hier das überschüssige Kali mit Kohlensäure ab, dampft zur Trockene und zieht das gleichfalls in Alkohol leicht lösliche dicarbon-

saure Kalisalz mit siedendem Alkohol aus. Gleich allen diesen Kalisalzen bildet es ein fast rein weisses Krystallmehl, das höchst begierig Wasser anzieht und damit zerfließt.

Zur Darstellung der freien Dicarbonsäure benutzt man zweckmäfsig das Quecksilberoxydulsalz. Es fällt durch Quecksilberoxydulnitrat aus der Kalisalzlösung nach einiger Zeit in kleinen Prismen krystallisirt aus. Es löst sich nicht wie das entsprechende Salz der Aethersäure beim Erhitzen und wird auch nicht beim Auswaschen reducirt. Nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhält man die Säure in Prismen krystallisirt. Nochmals aus Wasser umkrystallisirt ist sie rein und verliert ihr gebundenes Wasser bei 120° .

1. 0,2386 g gaben 0,4727 CO_2 und 0,1633 H_2O .

2. 0,6397 g verloren bei 120° 0,0792 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		1.	2.
C	54,35	54,02	—
H	7,31	7,60	—
H_2O	12,54	—	12,38.

Die Isobutyllutidindicarbonsäure ist im Gegensatz zur Aethersäure in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter löst sie sich in heissem Wasser. Auch heisser Alkohol nimmt sie leicht auf. Aus Wasser krystallisirt sie beim schnellen Eindampfen in langen Prismen, bei langsamem Verdunsten der Lösung scheidet sie sich in bis fast centimetergrossen, allseitig ausgebildeten Krystallen aus, die das Aussehen der Gypskrystalle besitzen. Die wasserfreie Säure bildet ein weisses glanzloses Pulver und schmilzt bei 273° unter lebhafter Zersetzung.

Herr Dr. Grünhut hatte die Güte, die krystallographischen Bestimmungen im hiesigen mineralogischen Institut auszuführen und theilte mir Folgendes mit :

Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an und zeigen die Combination $p (110) \infty P, q (011) P \infty$. Außerdem tritt $\infty P \infty$ als Scheinfläche auf, dieselbe entsteht durch oscillatorische Combination der Flächen von ∞P . Die Messungen ergaben :

$$110 : \bar{1}10 = 142^{\circ}4'$$

$$110 : 011 = 95^{\circ}29'$$

$$011 : 0\bar{1}1 = 97^{\circ}55'.$$

Hieraus ergibt sich folgendes Axenverhältnifs :

$$a : b : c = 0,3541 : 1 : 0,9890.$$

$$\beta = 76^{\circ}5'.$$

Das isobutylutidindicarbonsaure Kali giebt nur mit den Schwermetallsalzen Niederschläge. Zink-, Cadmium- und Kupfersulfat fallen voluminös. Quecksilberoxydulnitrat giebt das erwähnte schöne Quecksilberoxydulsalz und Quecksilberchlorid nur in sehr concentrirter Lösung einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag. Silbernitrat und Bleinitrat oder Acetat geben starke weifse Fällungen.

Das *Baryumsalz*, $C_{13}H_{15}O_4NBa + 5H_2O$, nach der üblichen Weise aus freier Säure und Baryumcarbonat gewonnen, ist in Wasser leicht löslich und daher nur in Krusten krystallisirt zu erhalten.

0,4359 g verloren bei 150° 0,0834 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_4NBa + 5H_2O$	
H_2O	18,90	19,13

0,3473 g wasserfreies Salz gaben 0,1761 $BaCO_3$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{15}O_4NBa$	
Ba	35,49	35,28.

Das *Calciumsalz*, $C_{13}H_{15}O_4NCa + 3H_2O$, wird wie das vorige erhalten und bildet kleine, in Wasser leicht lösliche, vierseitige Pyramiden.

0,4343 g verloren bei 150° 0,0705 H_2O und gaben geglüht 0,0678 CaO .

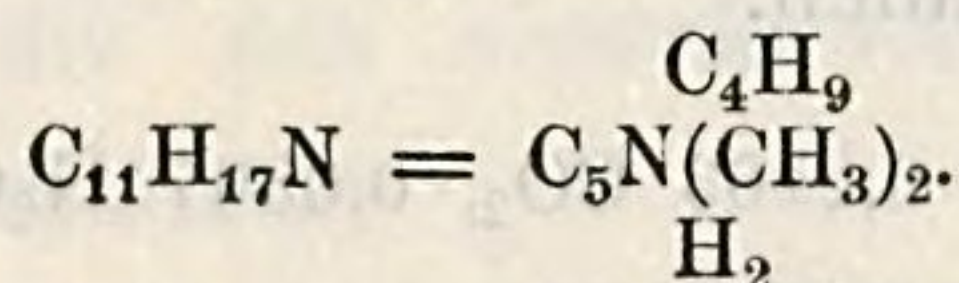
	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4NCa + 3H_2O$	Gefunden
H ₂ O	15,74	16,23
Ca	11,66	11,14.

Chlorwasserstoffisobutyllutidindicarbonsäure,
 $C_{11}H_{15}(COOH)_2N, HCl$. — Gleich allen früher beschriebenen Säuren giebt auch die Isobutyllutidindicarbonsäure eine gut krystallisirende Salzsäureverbindung. Die Säure löst sich in heißer Salzsäure viel reichlicher als in Wasser, beim Erkalten fällt dann das gebildete Chlorhydrat als in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich aus. Die fast rhomboëderartigen Krystalle binden kein Krystallwasser und lösen sich auch in heißem Alkohol leicht.

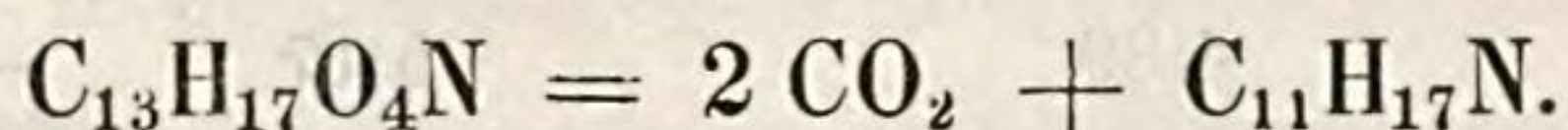
0,4397 g gaben 0,2168 AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_4N, HCl$	Gefunden
Cl	12,34	12,19.

Isobutyllutidin,



Analog den früher erhaltenen Dicarbonsäuren liefert auch die Isobutyllutidindicarbonsäure beim Erhitzen ihrer Salze mit Kalk die entsprechende Base, das Isobutyllutidin :



Die Operation ist genau dieselbe wie bei der Darstellung des Parvolins und Lutidins. Die Base sammelt sich als dunkelbraunes Oel in der Vorlage an und siedet nach dem Trocknen über festem Kalihydrat bei der ersten Destillation innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Bei der zweiten Destillation geht fast die Gesamtmenge zwischen 210 und 213° über, ein Siedepunktsintervall von 3°, das sich auch bei öfter wiederholter Destillation nicht einengen läßt.

Das Isobutyllutidin bildet eine farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem, an Veilchen erinnernden Geruch und

intensiv bitterem Geschmack. Es hat das spezifische Gewicht 0,8961 bei 18° gegen Wasser von 18°. Gleich den meisten Pyridinbasen wird es von kaltem Wasser hedeutend leichter aufgenommen als von warmem; die kalt gesättigte Lösung trübt sich sofort bei Erhöhung der Temperatur und scheidet die Base in Oeltropfen aus. Gegenüber dem Parvolin ist aber die Löslichkeit bedeutend geringer. Die wässerige Lösung giebt mit den Metallsalzen keine charakteristischen Niederschläge, sondern meist nur schwache Trübungen. Die Verbindungen der Base mit den Mineralsäuren sind leicht zerfliefslich und nicht zum Krystallisiren zu bringen. Mit Pikrinsäure bildet die Base schön gelbe, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 114 bis 115° schmelzen.

Das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base sofort als gelber krystallinischer Niederschlag. Es schmilzt bei 208 bis 209° unter Aufschäumen.

1. 0,1738 g gaben 0,2263 CO_2 , 0,0807 H_2O und 0,0453 Pt.
2. 0,2443 g gaben 0,0642 Pt.

	Berechnet für $(C_{11}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden	
		1.	2.
C	35,61	35,51	—
H	4,89	5,17	—
Pt	26,39	26,14	26,28.

Das *Dichromat*, $(C_{11}H_{17}N)_2H_2Cr_2O_7$, fällt bei Zusatz von Chromsäure zur wässerigen Lösung der Base nicht sofort aus. Nach einiger Zeit und besonders beim Reiben der Gefäßswand mit einem Glasstab entsteht aber ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von gelben Blättchen, die sich leicht in siedendem Wasser wieder auflösen. Ein Schmelzen des Körpers ist nicht zu beobachten, da sich die Verbindung allmählich schwärzt und zersetzt.

0,2432 g gaben 0,0686 Cr_2O_3 .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{11}H_{17}N)_2H_2Cr_2O_7$	
Cr	19,23	19,34.

IV. Acrolein, Acetessigäther und Ammoniak.

Der Versuch, Acrolein in gleicher Weise mit Acetessigäther zu condensiren, wie es mit den übrigen Aldehyden geschehen war, gelang trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen in keiner Weise.

Mochte das Gemenge von Acetessigäther, Acrolein und Ammoniak in der üblichen Weise am Rückflusskühler erhitzt, mochte es im geschlossenen Rohr bei 100° digerirt werden, oder sich in der Kälte selbst überlassen bleiben, nie war trotz monatelangen Stehens über Schwefelsäure ein festes Reactionsproduct zu erlangen. Der Acetessigäther war stets nahezu in der angewandten Menge wiederzugewinnen und eine directe Oxydation mit salpetriger Säure führte nur zu geringen Mengen basischer Producte, die den charakteristischen Geruch des Acroleinammoniaks besaßen.

V. Aldehydammoniak und Benzoylessigäther.

Die Untersuchungen Baeyer's und Perkin's *) haben zwar zwischen Benzoylessigäther und Acetessigäther manchen Parallelismus, aber auch manche Verschiedenheit im Verhalten nachgewiesen. Es war daher nicht vorauszusehen, ob der Benzoylessigäther mit Aldehyden und Ammoniak Pyridinderivate geben würde oder nicht. Das Experiment hat in negativem Sinn entschieden.

Der Benzoylessigäther wurde nach den ausführlichen Angaben Perkin's **) dargestellt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2128.

**) Perkin, Untersuchungen über die Benzoylessigsäure. Habilitationsschrift, München.

12,5 g (2 Mol.) Benzoylessigäther wurden mit 2 g (1 Mol.) Aldehydammoniak, in wenig Alkohol gelöst, erhitzt. Es entweichen Ströme von Ammoniak und die Masse färbt sich vorübergehend dunkel. Das Eintreten einer besonderen Reaction ist nicht zu beobachten. Nachdem die Masse einige Zeit gekocht hatte und kein Ammoniakgeruch mehr auftrat, liefs man über Schwefelsäure stehen, bis die ganze Masse erstarrt war. Später wurde beobachtet, dafs das Erhitzen vollständig irrelevant ist und derselbe Körper durch blofses Stehen des Gemenges sich bildet. Die entstandene feste Masse löst sich überaus leicht in heifsem Alkohol und fällt beim Erkalten schön krystallisirt wieder aus. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ist der Körper rein und schmilzt constant bei 82°. Er erwies sich bei der Analyse als vollständig stickstofffrei.

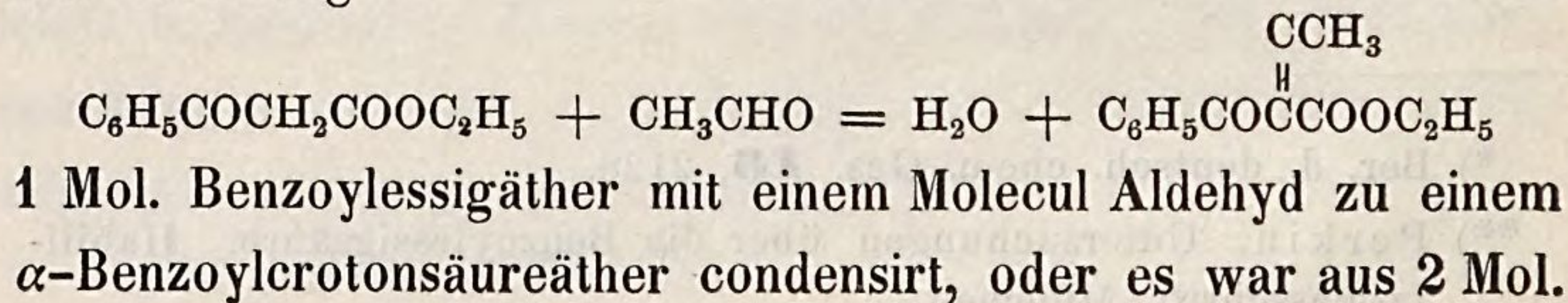
1. 0,1583 g gaben 0,4055 CO₂ und 0,0889 H₂O.

2. 0,1807 g " 0,4617 " " 0,1055 "

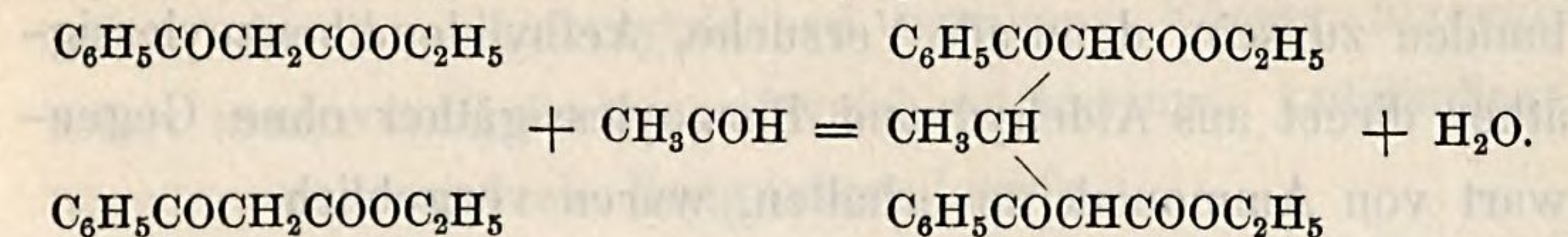
	1.	2.
oder C	69,87 pC.	69,68 pC.
H	6,24 "	6,47 "

Da der Körper keinen Stickstoff enthielt, also nicht in die Reihe der Pyridinderivate gehörte, war die Reaction, wie schon aus der lebhaften Ammoniakentwicklung geschlossen werden konnte, nicht in dem erwarteten Sinn verlaufen, der Benzoylessigäther ist also unfähig, sich mit Aldehydammoniaken zu Pyridinderivaten zu condensiren.

Der gebildete Körper ist wahrscheinlich durch Condensation von Benzoylessigäther mit Aldehyd entstanden. Es lagen hier zwei Möglichkeiten vor : entweder hatte sich gemäß der Gleichung :



Benzoylessigäther je ein Methylenwasserstoffatom mit dem Sauerstoffatom des Aldehyds als Wasser ausgetreten und der Körper nach folgender Gleichung gebildet worden :



Die Analysenresultate stimmen in der That gut mit dem der letzteren Gleichung entsprechenden Product $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$ überein, wogegen ein Körper von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$, nach der ersteren Gleichung entstanden, über ein Procent Kohlenstoff mehr erfordert.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$
		1.	1.	
C	71,56	69,87	69,68	70,24
H	6,42	6,24	6,47	6,34.

Dafs die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_6$ auf Grund der Analyse allein nicht als festgestellt angesehen werden kann, ist einleuchtend, aber sie wird dadurch gestützt, dafs es mir nicht gelang, von dem Körper ein Bromadditionsproduct zu erhalten, was von einem Körper, der nach der ersteren Gleichung gebildet worden wäre, unter Lösung der Doppelbindung doch zu erwarten war. Der Körper ist hiernach unzweifelhaft als Aethylidendibenzoylessigäther zu betrachten und gleicht in seinen Eigenschaften überaus den vollkommen analog constituirten Körpern, die in allerneuster Zeit von Buchner und Curtius *) durch Einwirkung von Aldehyden auf Diazoessigäther und von Hantzsch **) gelegentlich der Anwendung organischer Ammoniake bei der Pyridinsynthese erhalten wurden. Mit dem Benzylidendiäcetessigäther Hantzsch's theilt er zwei bemerkenswerthe Eigenschaften. Erstens läfst

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2371.

) Daselbst **18, 2579.

er sich auf keine Weise durch nachherige Einwirkung von Ammoniak in ein Pyridinderivat überführen und zweitens scheint seine Bildung an die Gegenwart von Ammoniak gebunden zu sein, denn alle Versuche, Aethylidendibenzoylessigäther direct aus Aldehyd und Benzoylessigäther ohne Gegenwart von Ammoniak zu erhalten, waren vergeblich.

Die Resultatlosigkeit des Versuchs, mit Benzoylessigäther Pyridinderivate zu erhalten, gab Veranlassung, zu untersuchen, ob der Benzoylessigäther fähig sei, sich gleich dem Acetessigäther für sich allein durch Schwefelsäure zu condensiren.

Der Versuch wurde vorgenommen, wie ihn Hantzsch *) für den Acetessigäther beschreibt. Allein bei wochenlangem, ja monatelangem Stehen von einem Theil Benzoylessigäther und zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure konnte nie ein anderes Product isolirt werden als Benzoylessigsäure, die durch den Schmelzpunkt von 90° leicht zu erkennen war. Es hatte daher lediglich Verseifung des Aethers zur Säure stattgefunden und damit war von Neuem bewiesen, dafs die Reactionsfähigkeit des Benzoylessigäthers ganz bedeutend hinter der des Acetessigäthers zurücksteht.

Die vorliegende Untersuchung hat dargethan, dafs die ursprüngliche Reaction, aus Acetessigäther und Aldehydammoniak zu Pyridinbasen zu gelangen, in der Reihe der Fettaldehyde von der Formel $C_nH_{2n}O$ wohl eine allgemeine genannt werden darf. Die aus Propylaldehyd, Isobutylaldehyd und Valeraldehyd auf diese Weise gewonnenen Körper besitzen im Wesentlichen alle die schon am Hydrocollidindicarbonsäureäther charakterisirten Eigenschaften, unterscheiden sich aber von diesem durch ihre zunehmende Löslichkeit und abnehmende Krystallisationsfähigkeit. Bei der Oxydation mit salpe-

*) Hantzsch, Ann. Chem. **222**, 1 bis 46.

triger Säure geben die aus Propylaldehyd und Valeraldehyd gewonnenen Hydroäther genau die erwarteten basischen Dicarbonsäureäther und schliesslich die entsprechenden Basen selbst, der aus Isobutylaldehyd erhaltene Körper hingegen liefert merkwürdigerweise, abweichend hiervon, Lutidindicarbonsäureäther und als Endproduct Lutidin.

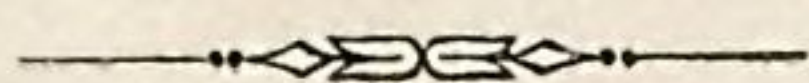
Auf das Acrolein ist die Synthese nicht anwendbar und Benzoylessigäther, an Stelle des Acetessigäthers gesetzt, giebt zwar ein Condensationsproduct mit Aldehyd, ist aber unvermögend, Pyridinderivate zu liefern.

Die unter I. bis IV. gewonnenen Pyridinderivate entsprechen natürlich hinsichtlich ihrer Constitution genau den bisher nach derselben Synthese dargestellten Verbindungen. Da in diesen nunmehr die relative Stellung aller in den Pyridinring eingetretenen Radicale sicher ermittelt ist *), so ist hiernach das von mir erhaltene Lutidin $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin, das synthetische Parvolin resp. Isobutyllutidin aber γ -Aethyl- resp. γ -Isobutyl- $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin. Die bei der Synthese zunächst entstehenden Säurederivate enthalten die beiden Carboxyle in der $\beta\beta'$ -Stellung zum Stickstoff.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1744 und Ann. Chem. **231**, 32.

Es sei mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. W i e d e m a n n und Herrn Prof. Dr. H a n t z s c h für die mannigfach gewährte bereitwillige Unterstützung und Förderung, die sie mir sowohl bei Ausführung der vorliegenden Untersuchung als auch im Verlauf meiner ganzen Studienzeit zu Theil werden liessen, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig. Physikalisch-chemisches Institut.



Lebenslauf.

Ich, Friedrich Franz Engelmann, wurde am 14. December 1857 zu Pappendorf bei Hainichen als jüngster Sohn des Gutsbesitzers Adolf Engelmann geboren. Ich besuchte zunächst die dortige Ortschaft und von Ostern 1872 an die Realschule I. O. zu Neustadt-Dresden. Nach achtjährigem Besuch dieser Schule Ostern 1880 mit dem Zeugniss der Reife entlassen, widmete ich mich von da an in Leipzig dem Studium der Naturwissenschaften. Zugleich leistete ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger bei dem in Leipzig garnisonirenden 107. Regiment Genüge. Ich hörte die Vorlesungen der Herren Professoren : Hankel, Kolbe, Schenk, Mayer, Hofmann, Leuckart, Zirkel, Credner, G. Wiedemann, Norden, Drobisch, Wundt und der Herren Docenten Hantzsch und Marshall. Praktisch arbeitete ich im Laboratorium des Herrn Geh. Hofrath Professor Dr. G. Wiedemann.

Lebenslauf.

Herr Friedrich Franz Rogemann wurde am
14. December 1857 zu Papenburg bei Hildesheim als jüngster
Sohn des Gutsbesizers Adolf Rogemann geboren. Ich
besuchte zunächst die hiesige Ortschule und von Ostern
1872 an die Realschule L. O. zu Neustadt-Przedecz. Nach
achtjährigem Besuch dieser Schule Ostern 1880 mit dem
Zeugnisse der Reife wurde ich nach Berlin in die in

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.

berühmte ich meine Mithrasbildung als fünfjährig-Freiwiliger bei
dem in Leipzig kantonarischen 107. Regiment Genie. Ich
hörte die Vorlesungen der Herren Professoren: Hankel,
Kölbe, Schenk, Meyer, Holmann, Leuchner,
Nirx, Freyner, G. Wiedemann, Norden, Bröcher,
Wundt und der Herren Dozenten Haasch und Marschall.
Praktisch arbeitete ich im Laboratorium des Herrn Geh. Hofrath
Professor Dr. G. Wiedemann.

Ueber die
Condensation von Zimmtaldehyd
mit
Acetessigäther und Ammoniak.

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
der philosophischen Facultät
der
Universität Leipzig
vorgelegt von
Wilhelm Epstein
aus Leipzig.

Leipzig 1885.

Ueber die

Condensation von Zimmtaldehyd

mit

Acetessigäther und Ammoniak.

Inauguraldissertation

von

Erlaungung der Doctorwürde

der philosophischen Facultät

der

Universität Leipzig

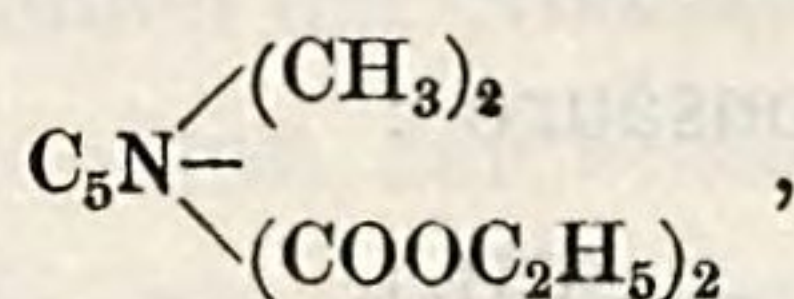
vorgelegt von

Wilhelm Epstein

aus Leipzig.

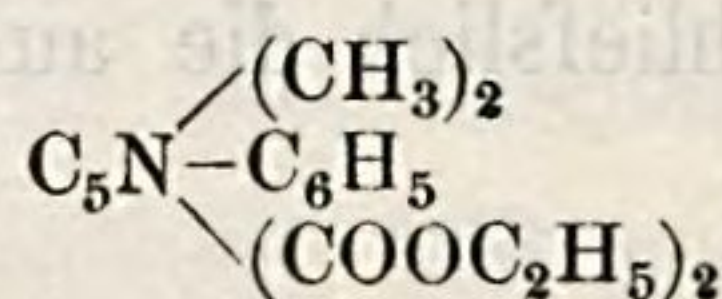
Leipzig 1885.

Obgleich den durch Condensation von Acetessigäther mit Aldehydammoniaken oder mit Aldehyden und Ammoniak entstehenden Pyridinderivaten jedenfalls die folgenden Constitutionsformel zugeschrieben werden muß,



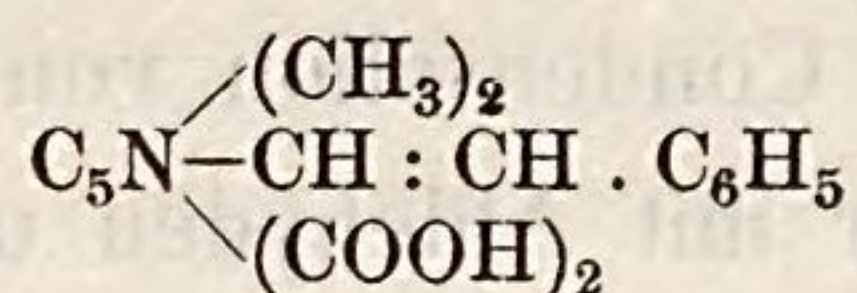
in welcher X das aus einem beliebigen Aldehyd $\text{X}-\text{COH}$ stammende Radical bedeutet, so ist doch die relative Stellung der Substituenten zum Stickstoffatome bisher nur theilweise ermittelt worden.

Durch Oxydation der Methyle des bei Anwendung von Benzaldehyd entstehenden Phenyllutidindicarbonsäureäthers :

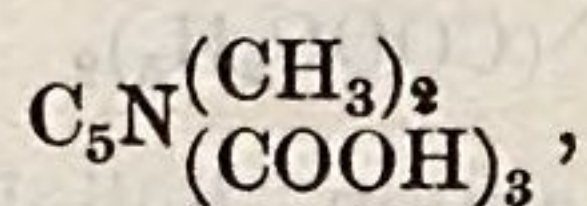


und Ueberführung der so erhaltenen Phenylpyridintetracarbon-

säure in γ -Phenylpyridin wurde nachgewiesen*), daß das Aldehydradical in Bezug auf den Stickstoff die γ -Stellung einnimmt. Es war nun Aussicht vorhanden, auch die Stellung der beiden Methyle mit Sicherheit ermitteln zu können, wenn es umgekehrt gelang, unter Erhaltung dieser das Aldehydradical in Carboxyl überzuführen, aus der entstehenden Tricarbonsäure das zugehörige Lutidin zu gewinnen und letzteres endlich zu einer Pyridindicarbonsäure zu oxydiren. Durch Untersuchung dieser Säure, sowie eventuell durch Vergleichung mit den bekannten Dicarbonsäuren konnte dann möglicherweise Aufschluß über die Stellung der beiden Carboxyle, also auch der beiden Methyle zum Stickstoff erhalten werden. Hierzu war es nöthig einen Aldehyd mit besonders leicht oxydirbarem Radical anzuwenden. Als ein solcher bot sich der Zimmtaldehyd dar mit dem ungesättigten Radical $C_6H_5-CH=CH$. Die durch dessen Condensation mit Acetessigäther und Ammoniak erhaltene Verbindung :



wurde in der That durch Oxydation an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung gespalten, unter Bildung von Benzoësäure und einer Lutidintricarbonsäure :



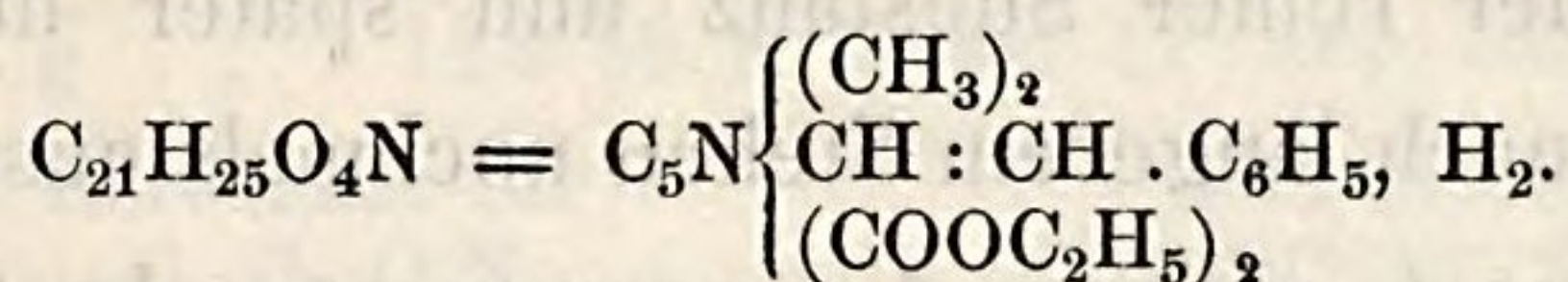
welche letztere dann in oben angedeuteter Richtung weiter untersucht werden konnte.

Die nachstehende Untersuchung behandelt zuerst die nächsten Producte der Condensation von Zimmtaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak, dann deren Ueberführung in Lutidintricarbonsäure und schließlic die aus dieser dargestellten,

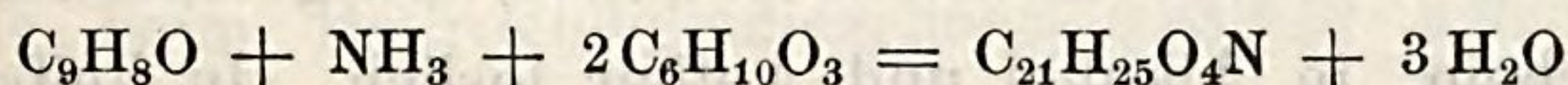
*) A. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1215.

für die angestrebte Constitutionsbestimmung maßgebenden einfacheren Pyridinderivate.

Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureäther,



Zimmtaldehyd, Ammoniak in concentrirter wasserfreier alkoholischer Lösung und Acetessigäther wurden in den der Gleichung :



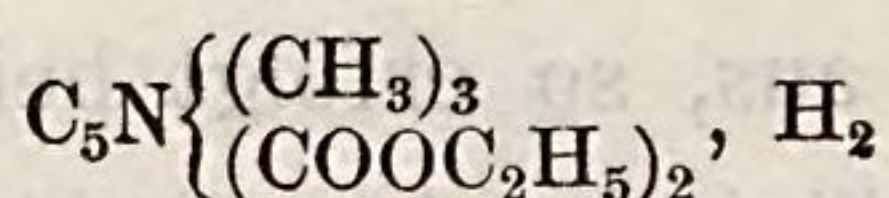
entsprechenden Verhältnissen unter Anwendung eines geringen Ueberschusses von Ammoniak zusammengegeben. Beim Eingießen der Ammoniaklösung in Zimmtaldehyd erfolgt unter Erwärmung eine flockige Ausscheidung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Die Erwärmung wird stärker nach Zugabe des Acetessigäthers. Bei Anwendung größerer Mengen steigt die Temperatur bis zum Siedepunkt des Alkohols, und es ist daher zur Vermeidung secundärer Umsetzungen rathsam, immer nicht mehr als 50 g Zimmtaldehyd und 100 g Acetessigäther auf einmal zu condensiren. Man läßt das Flüssigkeitsgemenge im verschlossenen Kolben stehen, bis nach etwa zwei Stunden der Ammoniakgeruch fast verschwunden ist. Gießt man dann den dickflüssig gewordenen Kolbeninhalt in eine Schale aus, so erfolgt beim Umrühren mit dem Glasstabe eine krystallinische Ausscheidung, welche in kurzer Zeit die ganze Masse zum Erstarren bringt. Durch Absaugen und Auswaschen mit wenig kaltem Alkohol wird das gelblich-weiße Condensationsproduct von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Aus letzterer kann nach einiger Zeit eine erneute Krystallausscheidung abfiltrirt werden.

Die Ausbeute ist eine ziemlich gute. Bei Anwendung von 50,5 g Zimmtaldehyd, 100 g Acetessigäther und 71,4 g 11 procentiger alkoholischer Ammoniaklösung (= 7,9 g NH_3

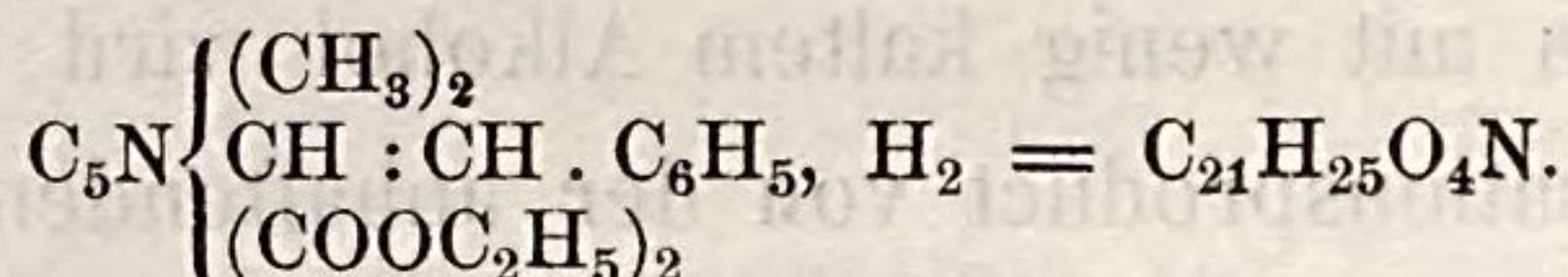
statt der theoretisch erforderlichen Menge von 6,44 g) wurden durch Absaugen und Trocknen bei 110° 98 g als erste Krystallausscheidung erhalten. Aus der Mutterlauge wurden noch 8 g minder reiner Substanz und später durch Umkrystallisiren der nach längerem Stehen nochmals ausgeschiedenen Krystallmasse noch weitere 4 g gewonnen. Im Ganzen wurden also 110 g Condensationsproduct erhalten, das sind 80,6 pC. der theoretischen Ausbeute von 136,5 g.

Die so erhaltene Substanz ist weifs, mit gelblichem Fluorescenzschein, in Alkohol und Aether löslich. In heifsem Alkohol löst sie sich sehr viel mehr als in kaltem (aus einer 4,6 g enthaltenden heifsen alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten sofort 3,9 g aus) — ist daher durch Umkrystallisiren aus diesem leicht zu reinigen. Sie wird aus der erkaltenden Lösung in warzigen Gruppen fast rein weifser Krystalle erhalten, welche unter dem Mikroskop als kreuz- und sternförmig verwachsene Nadeln erscheinen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren verhalten sich die Krystalle beim Erwärmen im Capillarröhrchen constant, sie sintern von 146° ab und schmelzen bei 148 bis 149°.

Nach Analogie mit dem aus Acetaldehyd, Acetessigäther und Ammoniak dargestellten Dihydrocollidindicarbonsäureäther*) :



würde dem erhaltenen Condensationsproduct die Formel zukommen :



Die Elementaranalysen der wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten, im Vacuum getrockneten Substanz bestätigten diese Zusammensetzung :

*) Ann. Chem. **215**, 1.

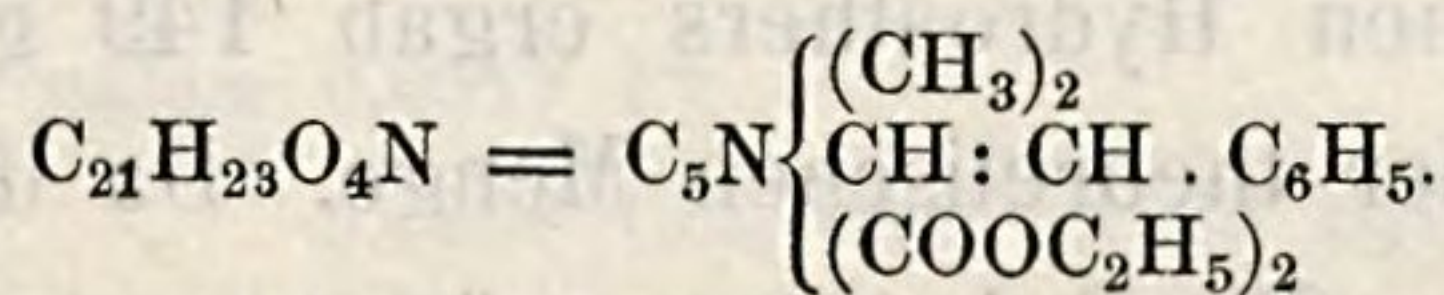
1. 0,2133 g gaben 0,5445 CO₂ und 0,1281 H₂O.
2. 0,1956 g " 0,5040 " " 0,1133 "
3. 0,2035 g " 0,5246 " " 0,1184 "
4. 0,2038 g " 0,5260 " " 0,122 "
5. 0,3150 g " 12,0 cbcm N bei 12° und 757,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₁ H ₂₅ O ₄ N	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	70,99	69,62	70,30	70,32	70,43	—
H	7,04	6,67	6,44	6,49	6,67	—
N	3,94	—	—	—	—	4,51.

Wie beim Hydrocollidindicarbonsäureäther wurde auch hier nur, wenn die Verbrennung so geleitet wurde, daß trotz reichlichen Luftzutritts die Substanz langsam verbrannte, eine dem berechneten Kohlenstoffgehalt annähernd entsprechende Menge Kohlensäure erhalten. Wasserstoff wurde immer etwas zu wenig gefunden.

Das entsprechende Condensationsproduct des Acetaldehyds ist Collidindicarbonsäureätherdihydrür. Bei Anwendung von Zimmtaldehyd statt Acetaldehyd tritt an die Stelle des aus dem Acetaldehyd stammenden Methyls im Collidin die Gruppe CH:CH.C₆H₅, oder es werden 2H des einen Methyls ersetzt durch das Radical CH.C₆H₅. Der entstehende Körper muß also bezeichnet werden als Phenylvinylidihydrolutidindicarbonsäureäther, oder als Benzylidendihydrocollidindicarbonsäureäther *).

Benzylidendicollidindicarbonsäureäther,



Der Benzylidenhydrocollidindicarbonsäureäther wird wie der Hydrocollidindicarbonsäureäther leicht zu einem 2 At. Wasser-

*) Von Körpern der Pyridin- und Chinolinreihe, welche Benzyliden als Seitenkette enthalten, sind bisher wohl nur das Benzylidenpikolin und Benzylidenchinaldin beschrieben worden, welche von

stoff weniger enthaltenden Körper oxydirt, der nun ein ächtes Pyridinderivat darstellt. Die Oxydation wird auch hier durch Einleiten von salpetriger Säure in die in Alkohol suspendirte Substanz bewirkt. Da der entstehende Aether mit Salpetersäure eine in kaltem Alkohol schwer lösliche Verbindung giebt, so wird durch die aus der Säureentwicklungsflasche mitgerissene Salpetersäure leicht das Zuleitungsrohr verstopft. Man muß daher ziemlich viel Alkohol anwenden (etwa das fünffache Volumen des Hydroäthers) und die salpetrige Säure durch ein mit Stücken von kohlen-saurem Kali gefülltes Rohr leiten. Tritt zuletzt doch noch eine allzureichliche Abscheidung der haarförmigen Nadeln des salpetersauren Aethers ein, so genügt ein ganz gelindes Erwärmen, um die Masse flüssig zu erhalten. Wenn alles gelöst ist, oder nur noch die gelben Krystalle des salpetersauren Aethers und nicht mehr weisse Partikelchen des Hydroäthers in der Flüssigkeit suspendirt sind, ist die Oxydation beendet. Es wird nun der überschüssige Alkohol vorsichtig verjagt, mit verdünntem kohlen-sauren Natron alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt dann ein dunkelrothes Oel, aus welchem beim Stehen nach einiger Zeit sich der Benzylidencollidindicarbonsäureäther in Form von weissen, fettglänzenden, mehrere Centimeter langen Spiefen abscheidet.

Die Oxydation des durch Condensation von 74,3 g Zimmtaldehyd erhaltenen Hydroäthers ergab 149 g rohen Aether, das ist 74 pC. der theoretischen Menge. Da die Ausbeute bei der Condensation 80 pC. beträgt, erfolgt sonach die Oxydation ziemlich glatt.

E. Jacobsen und C. L. Reimer durch Condensation von Pikolin und Chinaldin mit Benzaldehyd dargestellt wurden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2606).

Die ausgeschiedenen Krystalle des Dicarbonsäureäthers zeigten nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 39° .

0,2270 g gaben 0,5925 CO_2 und 0,1290 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$	Gefunden
C	71,39	71,18
H	6,52	6,31.

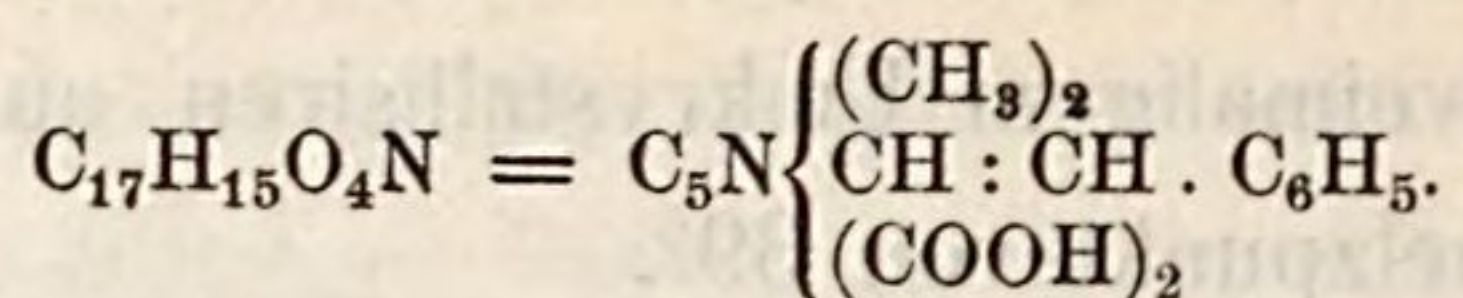
Der Benzylidencollidindicarbonsäureäther löst sich leicht in Alkohol und Aether. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet er Salze, welche auf Zusatz der Säure zur alkoholischen Lösung in gelben seideglänzenden haarförmigen Krystallen ausfallen. Dieselben lösen sich etwas in Alkohol, werden aber durch Wasser zersetzt. Auch die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von viel Wasser milchig getrübt in Folge von ausgeschiedenen Oeltröpfchen des freien Aethers. Aus der Bildung solcher Salze erklärt sich wohl das Gelbwerden der weissen Krystalle des Aethers beim Aufbewahren in der säurehaltigen Luft des Laboratoriums.

Das Platindoppelsalz des Benzylidencollidincarbonsäureäthers fällt aus dessen Lösung in Alkohol auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid als hell orangefarbener krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Alkohol löst und daraus beim Erkalten in spitzen sternförmig gruppirten Nadelchen auskrystallisirt. Es schmilzt unzersetzt bei 195° .

1. 0,2923 g gaben 0,0512 Pt.

2. 0,3802 g „ 0,6288 CO_2 und 0,1479 H_2O .

	Berechnet für $(\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden	
		1.	2.
C	45,18	—	45,10
H	4,30	—	4,32
Pt	17,44	17,52	—

Benzylidencollidindicarbonsäure,

Der Benzylidencollidindicarbonsäureäther wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge bei Anwendung von etwa dem $1\frac{1}{4}$ fachen der nach der Theorie erforderlichen Menge Kali glatt verseift.

58,3 g Aether + 135 g alkoholisches Kali (statt 104 g, 1 g = 0,124 g K) ergaben, nach Ausfällen des überschüssigen Kalis durch Einleiten von Kohlensäure, 60 g bei 110° getrocknetes rohes Kalisalz. Quantitative Ausbeute hätte 61,3 g ergeben müssen.

Ein reineres, fast ganz weißes Product wurde gewonnen durch Verjagen des überschüssigen Alkohols und Ausfällen des benzylidencollidindicarbonsauren Kalis durch Aether. Aus dem hierbei erhaltenen ätherisch-alkoholischen Filtrat hatte sich beim Stehen nach einiger Zeit noch weiteres Kalisalz in Form von grossen durchsichtigen Krystallen abgeschieden. Diese wurden in wenig Alkohol gelöst und nach nochmaligem Ausfällen mit Aether analysirt.

0,4040 g verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0482 g = 11,93 pC H_2O . Der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{K}_2\text{O}_4\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechen 12,64 pC., der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{K}_2\text{O}_4\text{N} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 10,76 pC. H_2O .

0,3558 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1348 K_2CO_3 , entsprechend 0,0762 K oder 21,39 pC. K. Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{K}_2\text{O}_4\text{N}$ 20,91 pC. K.

Aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes fällt durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat der Benzylidencollidindicarbonsäure als voluminöser gelblicher Niederschlag. Dasselbe ist eine unbeständige Verbindung, die durch Wasser schon in der Kälte zersetzt wird und auch beim Stehen an der Luft fortwährend an Gewicht verliert. Es wurde daher dem entstandenen Niederschlag einfach durch Auswaschen auf dem Filter und nachmaliges Kochen mit

Wasser die Salzsäure entzogen und die im Wasser ungelöst zurückbleibende freie organische Säure unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen farblosen Krystalle zeigten sogleich den constanten Schmelzpunkt von 218 bis 219°. Das Schmelzen erfolgt unter Gasentwicklung. Die vom Krystallwasser befreite Substanz schmilzt bei 241°.

Die reine Benzylidencollidindicarbonsäure hat einen stark bitteren Geschmack. Sie ist schwer löslich in Wasser, auch beim Kochen nicht merklich leichter löslich, löst sich aber sehr leicht in heifsem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt sie in federartig verästelten Krystallen, aus Alkohol in mikroskopischen Tafeln mit krummen Kanten, die zu sehr zierlichen, charakteristischen, halbkugelförmigen Rosetten gruppiert sind, indem im Anfang der Krystallisation die Täfelchen enger an einander gereiht werden, so dafs ein innerer Kern dichter gefügter Krystalle von einem äufseren Kranz weiter stehender umgeben erscheint. In Chloroform ist die Säure schwer löslich, sie krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. Noch schwerer löst sie sich in Aether, in Benzol ist sie unlöslich.

Die Benzylidencollidindicarbonsäure ist nur im Sauerstoffstrom ohne Rückstand verbrennbar, in Luft verbrennt sie auch mit chromsaurem Kali und chromsaurem Blei gemengt nur unvollkommen. An der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet enthält sie 2 Mol. Krystallwasser, welche sie bei längerem Stehen über Schwefelsäure nahezu vollständig verliert.

0,3822 g lufttrockene Säure verloren bei 120° 0,0403 g, entsprechend 10,54 pC. Wasser. Die Formel $C_{17}H_{15}O_4N + 2H_2O$ verlangt 10,81 pC. Wasser.

0,216 g von Substanz, welche 14 Tage lang über Schwefelsäure gestanden hatte, ergaben bei der Verbrennung 0,5382 CO_2 und 0,1095 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{17}H_{15}O_4N + 2H_2O$	$C_{17}H_{15}NO_4$	
C	61,26	68,69	67,96
H	5,76	5,05	5,63.
0,1868 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,4685 CO ₂ und 0,0847 H ₂ O.			

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{15}O_4N$	
C	68,69	68,41
H	5,05	5,04.

Beim Stehen der mit alkoholischem Platinchlorid versetzten Lösung der Säure in Alkohol schied sich das Platindoppelsalz $(C_{17}H_{15}O_4N, HCl)_2PtCl_4$ in rothgelben, $\frac{1}{2}$ Centimeter langen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus.

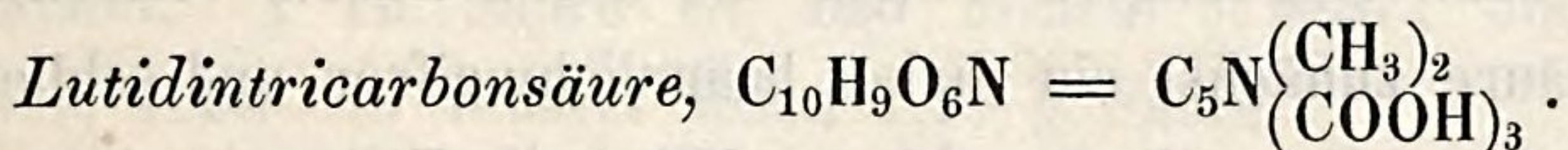
1. 0,2395 g gaben 0,0425 Pt.
2. 0,3315 „ „ 0,0645 „
3. 0,3100 „ „ 0,4630 CO₂ und 0,0855 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden		
	$(C_{17}H_{15}O_4N, HCl)_2PtCl_4$	1.	2.	3.
C	40,66	—	—	40,74
H	3,19	—	—	3,07
Pt	19,38	18,87	19,31	—

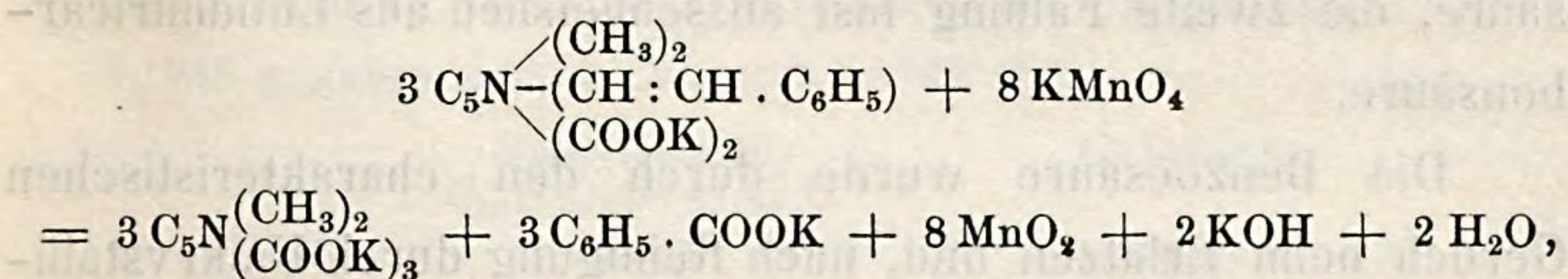
Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Eisenoxydulsulfat keine Reaction, Eisenchlorid erzeugt darin eine gelatinöse Fällung. Durch Zusatz verdünnter Metallsalzlösungen werden keine Niederschläge erhalten, wohl schon in Folge der Schwerlöslichkeit der Benzylidencollidindicarbonsäure und des daher nur sehr geringen Gehaltes der zur Anwendung kommenden Säurelösung. Eine concentrirte Lösung von Quecksilberoxydulnitrat giebt eine amorphe gelblichweiße Fällung, eine eben solche von salpetersaurem Silber einen spärlichen, weißen flockigen Niederschlag. Durch concentrirte Lösung von essigsaurem Blei wird nichts ausgefällt. Die mit Ammoniak kochend neutralisirte Lösung der Säure giebt keine Fällung mit Lösungen von schwefelsaurer Magnesia, Chlorcalcium, Manganchlorür, salpetersaurem Kobalt und schwefel-

saurem Nickel. Auf Zusatz von Chlorbaryum fällt aus ihr ein geringer körniger weißer Niederschlag, durch Zinnchlorür eine sehr reichliche gelblichweiße, durch schwefelsaures Kupfer eine hellgrüne Fällung. Quecksilberchlorid, essigsaures Blei und salpetersaures Wismuth geben flockige weiße Niederschläge. Schwefelsaures Zink und schwefelsaures Cadmium fallen in der Kälte nichts, erst nach Erwärmen und beim Reiben mit dem Glasstab entstehen flockige Ausscheidungen. Silbernitrat giebt einen sehr reichlichen lichtempfindlichen Niederschlag, der anfangs immer wieder verschwindet und erst auf Zusatz von mehr Silber permanent wird.

Die entstehenden Niederschläge sind sämmtlich nicht krystallinisch, sie lassen sich nur schlecht auswaschen und sind daher wenig geeignet zu quantitativen Bestimmungen.



Die Erwartung, daß sich die Oxydation der Benzyliden-collidindicarbonsäure leicht und glatt unter Spaltung des Moleculs an der Stelle der doppelten Bindung vollziehen werde, im Sinne der Gleichung :



hat sich vollkommen bestätigt.

Als Oxydationsproducte entstehen Benzoësäure und eine Lutidintricarbonsäure. Die Reaction vollzieht sich vollständig schon in der Kälte, und es erklärt sich wohl hieraus, daß secundäre Processe, insbesondere also weitere Oxydationen zu Pikolintetra- und Pyridinpentacarbonsäure dabei nicht beobachtet werden.

Zur Oxydation wurde das bei der Verseifung des Dicarbonsäureäthers nach Entfernung des überschüssigen Kalis

durch Kohlensäure erhaltene rohe Kalisalz verwendet. Dasselbe wurde in Wasser gelöst und in die Lösung nach Abfiltriren von einer darin suspendirten Trübung eine klare kalte Lösung von übermangansaurem Kali eingetragen. (Das Gewichtsverhältniß der anzuwendenden Mengen von Kalisalz und Kaliumpermanganat, aus der oben gegebenen Gleichung berechnet, ist 373 : 421.)

Sofort nach dem Zugeben des übermangansauren Kalis begann die Ausscheidung von Hyperoxyd unter Auftreten eines deutlichen Geruchs nach Bittermandelöl. Nach einigen Stunden Stehen war die Flüssigkeit nahezu vollständig entfärbt. Es wurde nun zur Zerstörung des wenigen unzersetzt gebliebenen übermangansauren Kalis nach Zugeben einiger Tropfen Alkohol noch kurze Zeit erwärmt und dann vom Hyperoxyd abfiltrirt. Aus dem eingeeengten Filtrat fiel durch Zusatz concentrirter Salzsäure zunächst ein dicker bräunlichweißser und schließlich ein rein weißer Niederschlag. Wird die Fällung beim ersten Auftreten von weißen Flocken unterbrochen, so können beide Niederschläge getrennt auf's Filter gebracht werden. Die zuerst ausgefällte Fraction besteht dann fast nur aus Benzoëssäure, die zweite Fällung fast ausschließlich aus Lutidintricarbonsäure.

Die Benzoëssäure wurde durch den charakteristischen Geruch beim Erhitzen und, nach Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren zwischen Uhrgläsern, durch den Schmelzpunkt von 121 bis 122°, sowie endlich durch die Elementaranalyse (68,77 pC. C und 5,44 pC. H gefunden, berechnet für $C_7H_6O_2$ 68,85 pC. C und 4,92 pC. H) als solche erkannt.

Die Lutidintricarbonsäure, welche sich in Alkohol selbst beim Kochen nur äußerst schwer, in Aether, Benzol und Chloroform fast gar nicht löst, wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Aether von Benzoëssäure und

etwa noch beigemengter, nicht oxydirter Benzylidencollidindicarbonsäure befreit und dann aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene, durch die Verbrennung als rein erwiesene Säure krystallisirt in vier- und sechsseitigen schiefwinkligen Prismen. Sie hat einen rein sauren Geschmack. Im Capillarrohr erhitzt bräunt sie sich von 220° an und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen ohne vorher zu schmelzen; sie ist also verschieden von der durch Oxydation von Collidindicarbonsäure entstehenden Lutidintricarbonsäure *), welche bei 212° schmilzt. Ihre Löslichkeit in Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr die gleiche wie die der Benzoësäure.

Eine heifs gesättigte Lösung wurde bis auf 8° abgekühlt und von wenigen ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirt. 117 g Lösung hinterliessen dann beim Eindampfen 0,209 g festen Rückstand. 1 Th. Säure ist also löslich in etwa 560 Th. Wasser, 1000 Th. Wasser lösen 1,78 g Säure.

Die lufttrockene Säure verliert bei etwa 160° 1 Mol. Krystallwasser.

0,4322 g verloren 0,0327 g oder 7,56 pC. H_2O .

0,4365 " " 0,0315 " " 7,21 " "

Der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ entsprechen 7,00 pC. H_2O .

0,1948 g gaben 0,3352 CO_2 und 0,0765 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	46,69	46,92
H	4,28	4,36.

Die Säure gab dabei eine glänzende Kohle, welche selbst im Sauerstoffstrom nur langsam verbrannte.

Die Säure löst sich in sehr viel rauchender Salzsäure beim Kochen. Beim Erkalten krystallisirt aus der Lösung die Chlorwasserstoffverbindung in schwach gelblichen, durchsichtigen, 1 cm langen, seitlich ausgezackten Spießsen. Dieselbe

*) Ann. Chem. **215**, 52.

wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Die klaren Krystalle trüben sich dabei, werden undurchsichtig weiß und gehen schliesslich in einen flockigen Niederschlag über, welcher aus der freien Säure besteht. Auch beim Stehen an der Luft verliert das Chlorhydrat allmählich Salzsäure.

0,3043 g der zwischen Fließpapier sorgfältig abgepressten Krystalle gaben 0,1515 AgCl, entsprechend 0,0375 g oder 12,33 pC. Cl. Berechnet für $C_{10}H_9O_6N$, HCl 12,89 pC. Cl.

Beim Einengen der von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirten Mutterlauge wurde das salzsaure Salz auch in prismatischen monoklinen oder triklinen Krystallen erhalten. Ein Platindoppelsalz der Lutidintricarbonsäure konnte nicht dargestellt werden. Beim Eindunsten der Lösung der Säure oder der chlorwasserstoffsäuren Säure mit Platinchloridlösung hinterblieb immer nur ein nicht krystallisirender Syrup.

Die Lutidintricarbonsäure bildet mit den Schwermetallen schwer lösliche und meist gut krystallisirende Salze. Ihre mit Ammoniak kochend neutralisirte Lösung giebt daher im Gegensatz zu der Lösung des Ammoniumsalzes der aus Collidindicarbonsäure entstehenden Tricarbonsäure mit den meisten Metallsalzlösungen Niederschläge.

Chlorcalcium erzeugt einen sehr reichlichen weissen flockigen Niederschlag. Schwefelsaures Zink giebt in der Kälte keine Ausscheidung, beim Kochen entsteht eine krystallinische Fällung, die unter dem Mikroskop aus prismatischen Säulen mit schiefen Endflächen besteht. Schwefelsaures Cadmium fällt einen reichlichen weissen Niederschlag prismatischer Nadeln. Durch Quecksilberoxydulnitrat werden weisse Flocken abgeschieden, die sich erst beim Kochen mit sehr viel Wasser lösen. Aus der Lösung krystallisiren beim Erkalten sehr schön ausgebildete mikroskopische Prismen. Kupfersalze geben mit lutidintricarbonsaurem Ammonium selbst beim Kochen keine Fällung. Nach halbtägigem Stehen jedoch

scheiden sich aus der Lösung ausgezeichnet ausgebildete, kupfervitriolfarbene, vier- und sechseckige Prismen aus, oben theils nur durch eine schiefe Endfläche, theils durch zwei Flächen begrenzt. Bisweilen sind zwei Individuen in rechtwinkliger Durchkreuzung verwachsen. Silbernitrat giebt einen weissen Niederschlag, der sich beim Stehen in der Flüssigkeit am Lichte schwärzt. Der trockene Niederschlag ist beständiger. Das lutidintricarbonsaure Silber löst sich leicht in Ammoniak und wird aus der Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt. Zinnchlorür erzeugt schon in der Kälte eine flockige weisse Fällung, die beim Kochen krystallinisch wird (zu mikroskopischen Nadelchen). Das Bleisalz fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei als voluminöser Niederschlag, der sich beim Erwärmen oder beim Stehenlassen in der Flüssigkeit nach einiger Zeit klar und körnig absetzt. Wismuthnitrat giebt schon in der Kälte einen körnigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop aus sternförmigen Gruppen verwachsener Nadelchen besteht.

Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Alaunlösung, Manganchlorür, verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Nickel und salpetersaurem Kobalt geben keine Fällung.

Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des lutidintricarbonsauren Ammoniaks deutliche Rothfärbung, deren Intensität beim Kochen zunimmt. Auch die wässrige Lösung der Säure giebt beim Kochen mit Eisenchlorid eine schwache Färbung. Mit den übrigen Metallsalzen giebt die freie Säure keine Reactionen.

Quantitativ analysirt wurden das Silber-, Blei- und Kupfersalz.

0,6540 g lufttrockenes *Silbersalz* verloren bei 150° 0,0590 g oder 9,02 pC. H₂O und hinterliessen beim Verbrennen 0,3430 g oder 52,47 pC. Ag.

0,4062 g lufttrockenes Salz gaben 0,2131 g oder 52,46 pC. Ag.

Der Formel $C_{10}H_6Ag_3O_6N + 3H_2O$ entsprechen 8,79 pC. H_2O und 52,77 pC. Ag.

0,4753 g lufttrockenes *Bleisalz* verloren bei 170° 0,0420 g oder 8,90 pC. H_2O .

0,4482 g gaben beim Verbrennen 0,1842 Pb + 0,0517 PbO, entsprechend 0,2322 g oder 51,81 pC. Pb.

Berechnet für $C_{10}H_6Pb_3O_6N + 3H_2O$ 9,01 pC. H_2O und 51,63 pC. Pb.

Das Salz, welches sich aus der mit essigsaurem Kupfer versetzten Lösung von tricarbonsaurem Ammonium beim Stehen in blauen Krystallen ausgeschieden hatte, scheint nach den Resultaten der Verbrennung ein Kupferammoniaksalz zu sein :

1. 0,1692 g gaben 0,1925 CO_2 , 0,0745 H_2O und 0,0340 CuO.

2. 0,2460 " " 0,2767 " 0,1085 " " 0,0497 "

	Berechnet für $C_{10}H_6Cu(NH_4)O_6N + 4H_2O$	Gefunden	
		1.	2.
C	30,82	31,03	30,69
H	5,14	4,89	4,91
Cu	16,28	16,04	16,14.

Durch Kochen der Krystalle mit Kalilauge und Auffangen des übergehenden Ammoniaks in Salzsäure wurde in der That auch eine der angenommenen Formel ungefähr entsprechende Menge Ammoniak erhalten.

0,216 g Substanz gaben 0,1032 Platinsalmiak, entsprechend 0,0079 g oder 3,66 pC. NH_3 .

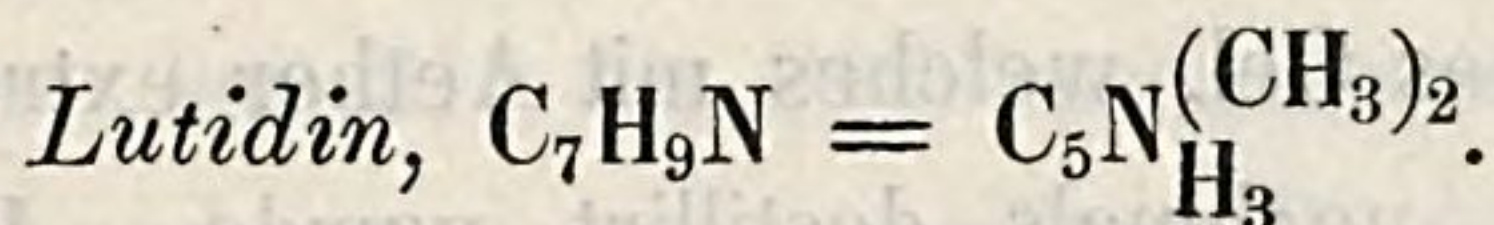
Berechnet für $C_{10}H_6Cu(NH_4)O_6N + 4H_2O$ 4,37 pC. NH_3 .

Es wurde wiederholt versucht, auch das normale Kupfersalz darzustellen durch Sättigen der heißen wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kupfer. Die vom überschüssigen Kupfer abfiltrirte Lösung gab zwar beim Eindampfen eine blaugrüne körnige Ausscheidung, dieselbe erwies sich jedoch bei der Verbrennung immer als noch freie Säure enthaltend.

Die von mir dargestellte Lutidintricarbonsäure zeigt sich somit ihrem ganzen Verhalten nach durchaus verschieden von

der durch A. Hantzsch als Oxydationsproduct der Collidindicarbonsäure erhaltenen Tricarbonsäure. In der folgenden Tabelle sind die charakteristischen Eigenschaften beider Säuren einander gegenübergestellt.

Lutidintricarbonsäure aus Benzylidencollidindicarbonsäure	Lutidintricarbonsäure aus Collidincarbonsäure
krystallisirt in schiefwinkligen Prismen mit $1\text{H}_2\text{O}$, zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, nur beim Kochen in viel rauchender Salzsäure löslich. Aus der Lösung wird beim Erkalten salzsaure Lutidintricarbonsäure in wohl ausgebildeten Krystallen abgeschieden.	in Rhomboëdern mit $2\text{H}_2\text{O}$, schmilzt bei 212° , In erwärmter Salzsäure außerordentlich leicht löslich. Die Chlorwasserstoffverbindung wird selbst nach starkem Eindampfen nur durch Zusatz von Alkohol als ein fast unkrystallinisches Pulver gefällt.
Neutrale Salze schwer löslich und meist gut krystallisirend.	Die neutralen Salze mit Ausnahme des Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulsalzes leicht löslich.
Die mit Ammoniak kochend neutralisirte Lösung giebt mit Quecksilberoxydulnitrat einen Niederschlag, der erst beim Kochen mit sehr viel Wasser gelöst wird. Beim Erkalten scheiden sich einzelne prismatische Krystalle aus.	Der durch Quecksilberoxydulnitrat gefällte Niederschlag löst sich leicht beim Erwärmen in nur wenig Wasser. Aus der Lösung krystallisiren Büschel nadelförmiger Krystalle.
Eisenchlorid erzeugt in der Ammoniumsalzlösung deutliche Rothfärbung.	Eisenchlorid giebt keine Färbung, sondern bei anhaltendem Kochen eine schwache gelbliche Fällung.



Vermöge der relativ einfachen Darstellung der Lutidintricarbonsäure war es nicht schwierig, auch das ihr entsprechende Lutidin in zur Untersuchung ausreichender Menge zu gewinnen.

99 g Benzylidencollidindicarbonsäureäther (durch Condensation von 92 g Acetessigäther erhalten) wurden verseift, die alkoholische Lösung des dicarbonsauren Kalis durch Kohlensäure vom überschüssigen Kali befreit, zur Trockene gedampft und das rohe Kalisalz mit einer der Menge des angewandten Aethers entsprechenden Menge übermangansaurem Kali oxydirt. Das Filtrat vom Hyperoxyd ergab auf dem Wasserbad eingedampft und bei 105° getrocknet 128 g Kalisalz — im Wesentlichen aus lutidintricarbonsaurem und benzoësaurem Kali bestehend — welches in Portionen von je 25 bis 30 g mit der dreifachen Gewichtsmenge Aetzkalk gemischt der Destillation im Wasserstoffstrom unterworfen wurde.

Die überdestillirte, mit Benzol gemengte Base wurde mit Salzsäure im Ueberschuß versetzt und mit Thierkohle bis zum Verschwinden des Benzolgeruchs gekocht. Nach dem Abfiltriren von der Kohle und den in der Flüssigkeit suspendirten schwarzen Flocken wurde dann aus dem stark alkalisch gemachten Filtrat die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Zunächst destillirte eine klare ölige Flüssigkeit. Als nach einiger Zeit die übergehenden Tropfen getrübt erschienen wurde sogleich die Vorlage gewechselt und es wurde nun noch eine geringe Menge eines in dem mit übergehenden Wasser unlöslichen und zu Boden sinkenden braunen Oels aufgefangen.

Der zuerst übergegangene Antheil trennte sich beim Versetzen mit viel festem Kali in eine untere wässerige Schicht und ein hellgelbes Oel, welches mit Aether extrahirt und über Kali getrocknet nochmals destillirt wurde. Es ging dabei nach dem Verjagen des Aethers nahezu die ganze Menge zwischen 144 und 146° über als ein farbloses, stark alkalisches Oel. Der Nachlauf zeigte sich durch das bei der Destillation im Dampfstrom als Fraction II gewonnene unlös-

liche Oel verunreinigt. Ein Theil des Hauptproducts nochmals für sich destillirt siedete bei 145 bis 146°.

Es wurden so 11 g reines Lutidin gewonnen. Theoretisch würde der angewandten Menge von 92 g Acetessigäther eine Ausbeute von 37,8 g entsprechen.

Um zunächst festzustellen, dafs in der That eine einheitliche Substanz vorlag, wurde die salzsaure Lösung der Base fractionirt mit Platinchlorid gefällt. Die als erste Fraction ausgeschiedenen Krystalle des Platindoppelsalzes zeigten die Form in die Länge gezogener symmetrischer Sechsecke, die durch Streifung getrübt erscheinen. Nur die die beiden spitzen Winkel des Sechsecks verbindende längste Diagonale hebt sich als helle durchsichtige Naht ab, durch welche die Krystalle als Zwillinge gekennzeichnet sind. In der zweiten und dritten Fraction traten daneben auch noch vollständig durchsichtige, polyedrische Krystalle auf. Beiderlei Krystallarten zeigten jedoch denselben Schmelzpunkt, auch liefsen sich die Krystalle der Fraction I durch Umkrystallisiren aus Wasser in die andere Form überführen. Die erhaltene Base mufs sonach als ein einheitliches Product angesehen werden.

Das Lutidin hat einen scharfen, beifsenden Geschmack und den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen. Es ist mit kaltem Wasser in jedem Verhältnifs mischbar, aber schon bei ganz gelindem Erwärmen tritt starke Trübung und schliesslich vollständige Ausscheidung der Base ein.

Das *Lutidinplatindoppelsalz* $(C_7H_9N, HCl)_2PtCl_4$ wird in orangerothern Krystallen von der oben beschriebenen Form erhalten, welche bei 215 bis 216° schmelzen. Es löst sich schon in kaltem und sehr leicht in heifsem Wasser. In Alkohol ist es selbst beim Kochen nicht merklich löslich.

1. 0,2399 g gaben 0,2382 CO₂, 0,0725 H₂O und 0,0760 Pt.

2. 0,1470 g „ 0,0462 Pt.

	Berechnet für (C ₇ H ₉ N, HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden	
		1.	2.
C	26,95	27,07	—
H	3,21	3,36	—
Pt	31,20	31,68	31,43.

Das *Golddoppelsalz* fällt aus wässriger Lösung der Base als hellgelbes krystallinisches Pulver, aus salzsaurer Lösung in Nadeln. Beim Stehen an der Luft in neutraler Lösung wird es schnell reducirt, in saurer Lösung scheint es beständiger zu sein. Es ist in kaltem Wasser löslich, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol und schmilzt bei 122 bis 123°.

Das *salzsaure Lutidin* bildet Nadeln, die an feuchter Luft zerfließen. Ebenso verhalten sich das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure und das salpetersäure Salz.

Beim Zugeben concentrirter alkoholischer Pikrinsäurelösung fällt aus wässriger Lösung der Base das *Pikrat* als krystallinischer Niederschlag mikroskopischer rhombenförmiger Tafeln. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 161° erhalten.

Das *Dichromat* scheidet sich aus wässriger Lutidinlösung durch Zusatz von Chromsäure als braunes Oel ab, welches beim Reiben mit dem Glasstab zu gelbrothen abgeschrägten Prismen erstarrt. Aus der Mutterlauge krystallisiren beim Stehenlassen sehr schön ausgebildete gröfsere Krystalle. Das dichromsaure Lutidin ist leicht löslich in Wasser, sehr leicht in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es schmilzt im Capillarrohr bei 92° und schwärzt sich von 100° ab. Aus der Lösung von salzsaurem Lutidin fällt das Chromat auch als Oel aus, kann aber durch Reiben nicht zum Erstarren gebracht werden. Auch beim Eintragen von aus wässrigem Lutidin erhaltenen Krystallen des Chromats tritt keine Krystallisation ein, es werden vielmehr die Krystalle bei Berührung mit dem Oel selbst wieder verflüssigt. Neutralisirt

man aber die Salzsäure durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak bis gerade zum Verschwinden der öligen Ausscheidung, so fällt nun beim Reiben mit dem Glasstab das Dichromat ganz wie aus wässriger Lösung aus.

Beim Erhitzen verbrennt das dichromsaure Lutidin unter heftiger Verpuffung, doch ist bei vorsichtigem Erwärmen im bedeckten Platintiegel die Verbrennung ohne jeden Substanzverlust ausführbar. Die zur Bestimmung 1. verwandte Substanz ist aus wässrigem, die zur Bestimmung 2. aus salzsaurem Lutidin gefällt.

1. 0,2469 g gaben 0,0877 Cr_2O_3 , entsprechend 24,38 pC. Cr.

2. 0,1603 g " 0,0575 " " 24,64 " "

Die Formel $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ erfordert 24,21 pC. Cr.

Bei sorgfältigem Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd war auch eine Stickstoffbestimmung ausführbar :

0,1753 g gaben bei $10,5^\circ$ und 761 mm Druck 11,75 cbcm N, entspr. 6,56 pC. N; berechnet 6,48 pC. (Das im Folgenden beschriebene zweite chromsaure Salz enthält 8,18 pC. N.)

Fügt man zu der mit Chromsäure versetzten Lösung des salzsauren Lutidins einen Ueberschuß von Ammoniak, so erfolgt auch beim Reiben mit dem Glasstab keine Ausscheidung mehr. Nach einiger Zeit aber krystallisiren aus der klaren Lösung sehr schön ausgebildete, bis 2 cm lange chromgelbe Prismen, welche auf Grund der Analyse als dichromsaures Lutidinammonium $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ aufzufassen sind. Dieselben schwärzen sich im Capillarrohr erhitzt von 140° ab und schmelzen erst bei etwa 160° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

0,1585 g gaben 0,0694 Cr_2O_3 , entsprechend 30,03 pC. Cr.

0,1327 g " 0,0592 " " 30,50 " "

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30,57 " "

Die durch die angenommene Formel ausgedrückte Zusammensetzung der Verbindung wurde auch durch eine annähernd quantitativ ausgeführte Ammoniakbestimmung bestätigt.

Die abgepressten gelben Krystalle wurden mit Kalilauge gekocht und die überdestillirenden Basen durch vorgelegte verdünnte Salzsäure aufgefangen. Aus der eingeeengten salzsauren Lösung fiel durch vorsichtigen Zusatz von alkoholischem Platinchlorid Platinsalmiak als citronengelbes Pulver aus, welches von wenigen beigemengten goldgelben Körnern des Lutidinplatindoppelsalzes vermöge der grossen Löslichkeit des letzteren in warmem Wasser leicht befreit wurde. (0,170 g gaben 0,0755 g bei 100° getrockneten Platinsalmiak, entsprechend 0,0058 g oder 3,41 pC. Ammoniak. Die Formel $C_7H_9N, NH_3 \cdot H_2Cr_2O_7$ erfordert 4,96 NH_3 .)

Die wässrige Lösung des Lutidins giebt flockige Niederschläge mit schwefelsaurem Zink, schwefelsaurem Cadmium, schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenchlorid.

Aus schwefelsaurem Kupfer fällt sie einen reichlichen lichtblauen Niederschlag, der beim Erwärmen unverändert bleibt; aus essigsaurem Kupfer scheidet sie Hydrat ab, welches beim Erwärmen in Oxyd übergeht.

Durch Zinnchlorür entsteht in Lutidinlösung ein gallertartiger, durch salpetersaures Wismuth ein flockiger weisser Niederschlag. Beide sind im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich. Manganchlorür fällt auch beim Erwärmen nichts aus. Schwefelsaures Nickel giebt in der Kälte nichts, in der Wärme Nickeloxydulhydrat, salpetersaures Kobalt schon in der Kälte eine Ausscheidung grünlicher Flocken.

Mit Quecksilberoxydulnitrat entsteht eine schmutziggelbe Fällung, die sich beim Kochen zusammenballt ohne sich zu lösen, aber in geringem Ueberschufs des Quecksilbersalzes leicht löslich ist; mit Quecksilberchlorid ein dicker flockiger weisser Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in krystallinischen Schüppchen und Nadelchen wieder ausscheidet. Versucht man den letzteren Niederschlag nach dem Abfiltriren von der Mutterlauge nochmals aus Wasser

umzukrystallisiren, so tritt beim Erwärmen Zersetzung ein, wie der deutliche Geruch nach Lutidin erkennen läßt. Beständiger ist der durch Lösung der salzsauren Base aus Quecksilberchloridlösung gefällte Niederschlag. Derselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in Schüppchen erhalten, die unter dem Mikroskop aus polyedrischen und prismatischen Krystallen zusammengesetzt erscheinen und im Capillarrohr bei 188 bis 189° schmelzen.

In der Lösung von essigsaurem Blei erzeugt wässeriges Lutidin eine flockige weißse, im Ueberschuß des Bleisalzes nicht lösliche, in salpetersaurem Blei eine im Ueberschuß von Bleinitrat lösliche Fällung.

Salpetersaures Silber giebt mit Lutidin einen reichlichen Niederschlag farbloser mikroskopischer Nadeln, welche sich in viel kaltem Wasser lösen. Derselbe wurde zur Silberbestimmung im bedeckten Tiegel verbrannt. Er verpufft beim vorsichtigen Erhitzen und scheint dabei zuerst in seine nächsten Componenten zu zerfallen. Beim Lüften des Deckels zeigte sich im Tiegel neben fester Substanz eine ölige Flüssigkeit vom Geruch des Lutidins ausgeschieden.

0,1604 g gaben 0,0446 oder 27,81 pC. Ag.

Der gefundene Silbergehalt weist auf die Formel $(C_7H_9N)_2AgNO_3$, für welche sich 28,13 pC. Ag berechnen. Die erhaltene Verbindung entspricht sonach dem Doppelsalz von Ammoniak und Silbernitrat: $2NH_3, AgNO_3$. Ganz analog zusammengesetzte Verbindungen wurden von Hoogewerff und van Dorp *) auch für Chinolin und Lepidin beschrieben, während Williams **) für β -Lutidin (Aethylpyridin) eine dem Doppelsalz $3NH_3, AgNO_3$ analoge Silberverbindung beobachtete.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 1640.

) Dasselbst **15, R. 373.

Die bei der Darstellung des Lutidins als zweite Fraction der Destillation im Wasserdampfstrom erhaltene, in Wasser schwer lösliche Base wurde mit Aether aufgenommen und dem ätherischen Extract durch Salzsäure entzogen. Aus der salzsauren Lösung fiel auf Zusatz von Platinchlorid ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Platindoppelsalz in kugelförmigen Aggregaten bräunlichgelber Krystalle. Eine direct davon entnommene Probe schmolz zwischen 190 und 200°.

0,1817 g gaben beim Verbrennen 0,0423 oder 24,62 pC. Pt. Es scheint daher die als Nachlauf gewonnene Base im Wesentlichen aus Benzylidencollidin zu bestehen, für dessen Platinsalz $(C_{15}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$ sich 23,50 pC. Pt berechnen und dessen Bildung durch Abspaltung von Kohlensäure aus bei der Oxydation unverändert gebliebenem benzylidencollidin-dicarbonsauren Kali sehr wahrscheinlich ist.

Das beschriebene Lutidin ist isomer mit dem von A. Hantzsch zuerst aus Lutidintricarbonsäure *) und später aus Pseudolutidostyryl **) dargestellten $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin vom Siedepunkt 154 bis 155°. Die Verschiedenheit der beiden Basen, die schon aus der oben (S. 17) erörterten Verschiedenheit der beiden ihnen entsprechenden Lutidintricarbonsäuren sich ergibt, äußert sich vor Allem in der Siedepunktsdifferenz von 9 Grad und in dem verschiedenen Schmelzpunkt der Pikrate (161 und 176 bis 179°), während die Platindoppelsalze nahezu bei derselben Temperatur schmelzen (215 bis 216° und 216 bis 217°). Auch in chemischer Beziehung zeigen die beiden Isomeren bei einem im Großen und Ganzen analogen Verhalten mehrfach charakteristische Verschiedenheiten der Reactionen.

*) Ann. Chem. **215**, 56.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17, 2908.

Das α -Lutidin war bis vor Kurzem das einzige sicher als einheitliche Substanz zu betrachtende Dimethylpyridin; denn das zuerst von Anderson beschriebene, bei der trockenen Destillation der Knochen entstehende sogenannte α -Lutidin liefert bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali mehrere verschiedene Pyridincarbonsäuren und ist demnach als ein Gemenge mehrerer Basen aufzufassen, während das von Williams bei der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat erhaltene β -Lutidin, indem es bei der Oxydation in Nicotinsäure übergeht, sich als β -Aethylpyridin zu erkennen giebt. Das von Oechsner de Coninck beschriebene γ -Lutidin aus Steinkohlentheer giebt bei der Oxydation Isonicotinsäure *), ist also gleichfalls ein Aethylpyridin und zwar identisch mit dem von Ladenburg **) synthetisch aus Aethylpyridiniumjodür gewonnenen γ -Aethylpyridin.

Neuerdings ist es Ladenburg und Roth gelungen, die im animalischen Theer enthaltenen Homologen des Pyridins mittelst der Quecksilberdoppelsalze zu isoliren. Die von ihnen erhaltenen Dimethylpyridine ***) siedeten bei 142 bis 143° und bei 157°, ihre Quecksilbersalze schmelzen bei 186° und bei 130°. Das erstere von beiden steht also bezüglich dieser Temperaturen dem oben beschriebenen Lutidin (Siedepunkt 145°, Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes 188°) nahe, doch läßt sich vorläufig bei dem Mangel weiterer vergleichbarer Angaben über die Identität oder Verschiedenheit der beiden Basen etwas Bestimmtes nicht aussagen. Kurz darauf hat L. Haitinger †) aus Dehydracetsäure ein Lutidin dargestellt, welches er als Diorthomethylpyridin auffaßt. Auch bezüglich

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, R. 110.

) Daselbst **16, 2059.

***) Daselbst **18**, 51 und 913.

†) Daselbst **18**, 452.

dieses Lutidins wurde jedoch bisher nur die Angabe des Siedepunkts (147 bis 151°) veröffentlicht.

Oxydation des Lutidins.

8 g des, wie oben hervorgehoben, durch fractionirte Fällung des Platindoppelsalzes als einheitliche Substanz charakterisirten Lutidins wurden mit der in kaltem Wasser klar gelösten sechsfachen Gewichtsmenge Kaliumpermanganat am Rückflusskühler erwärmt. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit nahezu vollständig entfärbt. Es wurde nun nach Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol noch kurze Zeit erhitzt und dann vom Hyperoxyd abfiltrirt. Das Filtrat roch nur noch ganz schwach nach Lutidin, durch Kochen unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf konnte daraus keine unzersetzte Base mehr übergetrieben werden. Beim Zugabe von essigsaurem Blei fiel aus der stark eingeeengten, durch nur wenig Essigsäure neutral gemachten Flüssigkeit ein weißer flockiger Niederschlag, der anfangs beim Umrühren immer wieder verschwand und erst nach Zusatz von mehr Bleiacetat permanent wurde. Derselbe wurde nach sorgfältigem Auswaschen in Wasser suspendirt und das Blei in der Siedehitze ausgefällt. Erst nach zwei Tagen liefs eine abfiltrirte Probe auch bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Bleiabscheidung mehr wahrnehmen. Das Filtrat vom Schwefelblei wurde nun auf dem Wasserbad eingeeengt. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle hatten einen süßlichen Geschmack und schmolzen, bei 130° getrocknet, bei 243°. Bei der Verbrennung hinterliefs die Säure einen ganz geringen, unwägbaren Rückstand.

0,1827 g krystallwasserfreie Substanz gaben 0,3345 CO₂ und 0,0510 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₅ NO ₄	Gefunden
C	50,30	49,93
H	3,00	3,10.

Wegen ihres Schmelzpunktes und wegen ihres ganzen übrigen Verhaltens wurde die erhaltene Säure zunächst als identisch mit der β - oder γ -Pyridindicarbonsäure von Ramsay angesehen. Es stellte sich jedoch später heraus, daß die Säure trotz der gut stimmenden Analyse noch nicht ganz rein gewesen war. Durch Auflösen in siedendem Alkohol liefs sich dieselbe von einem in Alkohol sehr schwer löslichen Rückstand befreien, der sich als noch bleihaltig erwies. Die aus der alkoholischen Lösung gewonnene Säure schmolz nun unter Kohlensäureentwicklung constant bei 236 bis 237° und verbrannte ohne jeden Rückstand.

0,1817 g bei 145° getrocknete Substanz gaben 0,3342 CO₂ und 0,0467 H.

	Berechnet für C ₇ H ₅ NO ₄	Gefunden
C	50,30	50,14
H	3,00	2,86.

Bezüglich ihres Schmelzpunktes stimmte die reine Säure genau überein mit der von Ramsay*) durch Oxydation des im animalischen Theer enthaltenen Lutidins dargestellten α -Pyridindicarbonsäure und mit der Isocinchomeronsäure, welche später Weidel und Hertzig**) gleichfalls aus Thieröllutidin erhielten und trotz einzelner Abweichungen in ihren Beobachtungen gegenüber den Ramsay'schen Angaben für identisch mit α -Pyridindicarbonsäure erklärten.

Die Säure zeigte jetzt rein sauren Geschmack. Sie löste sich in der Kälte nur schwer in Wasser und Alkohol, leichter beim Erwärmen. Etwas löslich war sie auch beim Erwärmen in Aether. Beim Krystallisiren aus wässriger heifs concentrirter Lösung wurde sie in zu Krusten verwachsenen Schüppchen und langen haarförmigen, seideglänzenden Nadeln er-

*) Phil. Mag. V. Ser. 4, 244.

**) Wiener Monatsh. 1880, S. 5.

halten. Nur die erstere Krystallart entstand, wenn die Lösung bis zur Unterbrechung der Krystallausscheidung auf dem siedenden Wasserbad blieb, während aus der kalten Lösung beim Eindunsten im Vacuum lediglich haarförmige Nadeln sich absetzten.

Die auf diese Weise erhaltenen homogenen Krystallausscheidungen zeigten verschiedenen Wassergehalt. Die in der Hitze ausgeschiedenen Schüppchen waren wasserfrei, während die Nadeln $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthielten.

0,5845 g in Nadeln krystallisirte Substanz verlor bei 140° 0,0832 oder 14,23 pC. H_2O .

0,8326 g gleiche Substanz verloren 0,1190 oder 14,29 pC. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 13,92 " "

Beim Stehen über Schwefelsäure verloren die Nadeln allmählich ihr Krystallwasser.

In dieser Beziehung zeigt die erhaltene Dicarbonsäure weder genau das für Isocinchomeronsäure noch für das α -Pyridindicarbonsäure beschriebene Verhalten. Weidel und Hertzig haben die $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthaltenden Krystalle auch erhalten: „beim langsamen Verdunsten aus kalten verdünnten Lösungen.“ Dagegen fanden sie für die aus „heissen wässerigen oder nur geringe Spuren von Salzsäure enthaltenden Lösungen“ abgeschiedene Isocinchomeronsäure 1 Mol. Krystallwasser. Ramsay andererseits erhielt übereinstimmend mit der obigen Angabe die aus heisser Lösung sich ausscheidenden tafelförmigen Krystalle wasserfrei (siehe auch Dewar, Transact. R. soc. Edinb. 1872, p. 192), giebt aber ausserdem auch für die haarförmigen Nadeln, die sich nach ihm aus weniger reinen Lösungen abscheiden, kein Krystallwasser an.

Wenn die ausgeschiedene α -Pyridindicarbonsäure einige Wochen in der Mutterlauge liegen blieb, erhielt Ramsay stumpfe Prismen mit $1 \text{H}_2\text{O}$. Dergleichen Prismen habe auch

ich einmal in einer längere Zeit stehen gelassenen Lösung der dargestellten Dicarbonsäure beobachtet, leider nicht in zur Wasserbestimmung genügender Menge.

Mit Eisenvitriol gab die wässrige Lösung der Säure die nach Weidel und Hertzig für Isocinchomeronsäure charakteristische gelbrothe Färbung und nach längerem Stehen einen braunen Niederschlag. Die Färbung wurde durch Mineralsäuren vollständig zum Verschwinden gebracht, durch Essigsäure nur allmählich und unvollkommen.

Die kalt gesättigte Lösung der Säure gab keinen Niederschlag mit Eisenchlorid, mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, schwefelsaurer Magnesia, Zinnchlorür, Alaun, Chromalaun, Wismuthnitrat, schwefelsaurem Nickel und salpetersaurem Kobalt. Beim Concentriren der mit Chlorcalcium versetzten Lösung wurde das Kalksalz in den von Ramsay *) beschriebenen Aggregaten sehr dünner rhombenförmiger Tafeln erhalten. Zinksulfat und Cadmiumsulfat gaben beim Erwärmen krystallisirte Niederschläge. Das Zinksalz besteht aus Würfeln, — Ramsay erhielt Octaëder —, das Cadmiumsalz aus Prismen. Manganchlorür gab beim Erwärmen einen Niederschlag mikroskopischer Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugte auch beim Erwärmen keinen Niederschlag, erst beim Erkalten der eingeeengten Lösung schieden sich spießförmige Nadeln aus. Quecksilberoxydulnitrat gab schon in der Kälte eine flockige weisse Ausscheidung. Durch Silbernitrat fiel ein weißer gelatinöser Niederschlag. Die durch essigsaures Blei erzeugte Fällung war im Ueberschuß von Bleiacetat und im Ueberschuß der freien Säure löslich.

Ein Kupfersalz schied sich auf Zusatz von schwefelsaurem Kupfer zur wässrigen Lösung der Säure nur sehr langsam und allmählich beim Reiben mit dem Glasstab als hellblauer

*) Phil. Mag. 5. Ser. **6**, S. 20.

Niederschlag mikroskopischer Prismen aus, undeutlich krystallinisch wurde es auch beim Erwärmen erhalten. Ein anderes Kupfersalz entstand durch Kochen der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit Kupfersulfat. Es krystallisierte beim Erkalten nach einiger Zeit aus in sehr schön ausgebildeten makroskopischen dunkelblauen Prismen. Das letztere Salz wurde analysirt :

0,2288 g verloren bei 170° 0,0303 H_2O und hinterließen beim Verbrennen 0,0690 CuO , entsprechend 13,24 pC. H_2O und 24,08 pC. Cu.

0,2261 g gaben bei der Verbrennung 0,2576 CO_2 , 0,0557 H_2O und 0,0674 CuO , entsprechend 31,09 pC. C, 2,74 H und 23,79 Cu.

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_3\text{CuNO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: 31,78 C; 2,65 H; 23,95 Cu; 13,62 H_2O .

Ramsay erwähnt beide Kupfersalze. Weidel und Hertzig haben nur das hellblaue Salz dargestellt. Bei der Analyse fanden sie für dasselbe 1 Mol. Krystallwasser.

Unzweifelhaft als sogenannte α -Pyridindicarbonsäure wurde schliesslich die erhaltene Dicarbonsäure durch die Ueberführung in das Chlorid charakterisirt *).

1,4 g Säure wurden mit 3,7 g Phosphorpentachlorid in der von Ramsay angegebenen Weise in einer kleinen Retorte erhitzt. Nach dem Phosphoroxychlorid ging bei 284° das Chlorid der Säure über. Es erstarrte zu langen Nadeln, die sich mit kaltem Wasser ohne Zersetzung auswaschen ließen und dann zwischen Fließpapier und über Schwefelsäure getrocknet bei 60 bis 61° schmolzen. Bei der Wiederholung der Destillation siedete das in einem Fractionskölbchen für sich allein erhitzte Chlorid wieder genau bei 284° , auch der Schmelzpunkt des Destillats war unverändert.

*) Die hierzu verwandte Säure war durch Oxydation von 4 g Lutidin erhalten worden, welches zwar aus einem anderen Ausgangsmaterial bereitet, aber durch eingehende Versuche als identisch mit dem meinigen erwiesen worden war. (Vgl. die folgende Abhandlung.)

Nach Ramsay siedet das Chlorid der α -Pyridindicarbonsäure bei 284° und schmilzt bei $60,5$ bis 61° . Weidel und Hertzig haben für Isocinchomeronsäure nur den Schmelzpunkt des Chlorids bestimmt. Sie fanden für denselben $59,8^{\circ}$.

Wurden die Mutterlaugen der beschriebenen Dicarbonsäure bis auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingedampft, so begann nach dem Erkalten eine neue Krystallausscheidung. Da der in der Lösung noch befindliche Körper sich als schon auf dem Wasserbad flüchtig erwies, so wurde die Lösung weiterhin im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Aus dem trockenen Rückstand konnte durch Extrahiren mit heißem Alkohol eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Substanz von außerordentlich bitterem Geschmack gewonnen werden, welche aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 183° schmolz. Dieselbe wurde vorläufig nicht weiter untersucht, doch deutet eine nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ausgeführte Verbrennung auf eine Picolinmonocarbonsäure hin.

Ramsay hat aus dem Filtrat vom α -pyridindicarbonsauren Blei durch Zufügen eines Ueberschusses von Bleinitrat nochmals einen Niederschlag von Bleisalzen bekommen und daraus zwei neue, bei 244 bis 245° und 241 bis 245° schmelzende Säuren dargestellt, die er als β - und γ -Pyridindicarbonsäure bezeichnet. Schon Weidel und Hertzig haben in der Nachschrift zu ihrer Abhandlung *) die Selbstständigkeit dieser beiden Säuren bezweifelt. In der That zeigen nach Ramsay's eigenen Angaben die β - und γ -Säure nur sehr wenig Abweichungen von der α -Pyridindicarbonsäure, von der sie sich erheblich nur durch ihre Schmelzpunkte und durch die Schmelz- und Siedepunkte ihrer Chloride unter-

*) Wiener Monatsh. 1880, S. 47.

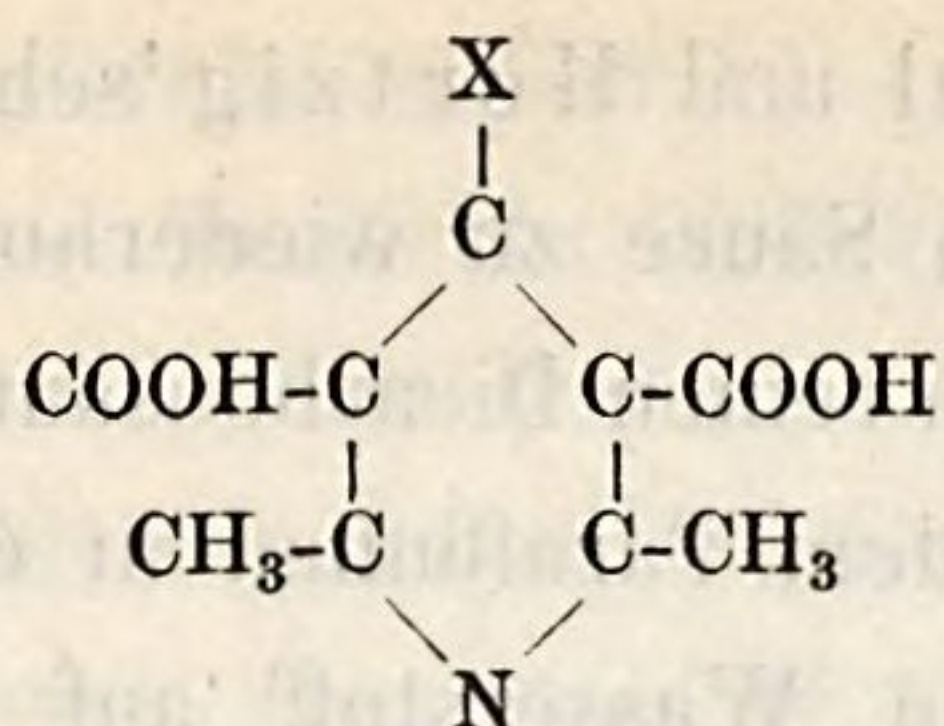
scheiden *). Ramsay selbst hält sie nur für „sehr wahrscheinlich (highly probable) von der α -Säure verschieden.“ Ein neuer Grund an dieser Verschiedenheit zu zweifeln, dürfte wohl durch die eingangs dieses Abschnitts hervorgehobene Beobachtung gegeben sein, wonach der Schmelzpunkt der α -Pyridindicarbonsäure durch geringe Verunreinigung auf 243° erhöht wird.

In den Mutterlaugen der β - und γ -Pyridindicarbonsäure fand Ramsay eine bittere, in Wasser und Alkohol außerordentlich leicht lösliche Substanz, die wahrscheinlich mit dem oben erwähnten Körper identisch war **).

Den durch Condensation von Acetessigäther mit Ammoniak und Aldehyden ($X-COH$) erhaltenen Pyridinderivaten wird die Strukturformel :

*) Da die β - und γ -Säure unter einander eigentlich nach der Originalabhandlung noch genauer übereinstimmen als mit der α -Säure, so haben Weidel und Hertzog wohl nur auf Grund der unvollständigen Angaben des Jahresberichts die eine der beiden Säuren als mit Isocinchomeronsäure, die andere als mit Lutidinsäure identisch angesehen.

) Das zur Oxydation verwandte Dimethylpyridin ist, wie oben (S. 25) hervorgehoben wurde, wahrscheinlich identisch mit dem von A. Ladenburg und C. F. Roth aus käuflichem Picolin isolirten Lutidin vom Siedepunkt 142 bis 143° . Dann muß auch die von den genannten Forschern (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18, 52) beschriebene Pyridindicarbonsäure mit der erhaltenen Dicarbonsäure identisch, d. h. sie muß gleichfalls α -Pyridindicarbonsäure sein. Dafür spricht, trotz des im Uebrigen von der obigen Beschreibung ziemlich abweichenden Verhaltens jener Säure, der Umstand, daß dieselbe auf Grund ihrer Zersetzung als $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure aufgefaßt wird, da, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, in der α -Pyridindicarbonsäure von Ramsay den Carboxylen in der That die $\alpha\alpha'$ -Stellung zukommt.



zugeschrieben. In dieser ist, wie in der Einleitung bemerkt wurde, bisher nur die Stellung des Aldehydradicals in dem durch die Formel wiedergegebenen Sinn experimentell bewiesen worden. Die Stellung der Carboxyle und Methyle wurde aus der unter der gemachten Annahme sich ergebenden leichten und glatten Erklärung des Condensationsvorgangs hergeleitet; mit derselben steht überdies das Verhalten aller bisher dargestellten Derivate der Condensationsproducte im Einklang *).

Der directe Nachweis der Stellung der beiden Methyle sollte durch die Ermittlung der Structur der oben beschriebenen Pyridindicarbonsäure erbracht werden, in welcher ihrer Entstehung gemäß durch die Stellung der beiden Carboxyle zum Stickstoff zugleich die gesuchte relative Stellung der Methyle gegeben ist.

Die erhaltene Dicarbonsäure stimmte in fast allen Reactionen überein mit der sogenannten α -Pyridindicarbonsäure von Ramsay, welche nach Weidel und Hertzig mit Isocinchomeronsäure identisch ist. Die Isocinchomeronsäure wird nun aber als $\alpha\beta'$ - oder $\beta\beta'$ -Pyridindicarbonsäure angesehen und zwar auf Grund eines von Weidel und Hertzig ausgeführten Versuchs, bei welchem Nicotinsäure als Hauptzersetzungsproduct derselben erhalten worden ist. Im Gegensatz hierzu mußte die obige Structurformel die Entstehung einer $\alpha\alpha'$ -Dicarbonsäure erwarten lassen. Es schien daher

*) A. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1744.

geboten, den Weidel und Hertzig'schen Versuch mit der synthetisch erhaltenen Säure zu wiederholen.

2 g der chemisch reinen Dicarbonsäure vom Schmelzpunkt $236,5^{\circ}$ wurden auf dem Paraffinbad in einer kleinen Retorte unter Durchleiten von Wasserstoff auf 245° erhitzt. Kurz nach Beginn des Schmelzens der Säure gingen farblose Tropfen über, die sich in der Vorlage zu etwa 1 cbcm Oel sammelten, das durch seinen Geruch sich zweifellos als Pyridin zu erkennen gab und auf dem Wasserbad ohne Rückstand flüchtig war. Von festen Zersetzungsproducten wurde nur ein äußerst geringfügiger Krystallanflug im Retortenhals wahrgenommen. Derselbe wurde nach beendeter Zersetzung mit Ammoniak abgespült. Aus der bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs im Kochen erhaltenen und dann auf dem Wasserbad eingeeengten Lösung fiel durch essigsaures Kupfer ein violetter Niederschlag aus, der abfiltrirt und durch Erwärmen in Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten krystallisirten dann feine metallisch glänzende stahlblaue Nadelchen aus. Es wurde zwar versucht, aus diesen Krystallen durch Schwefelwasserstoff die freie Säure darzustellen, doch war es nicht möglich aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung eine selbst nur für eine Schmelzpunktbestimmung ausreichende Krystallabscheidung zu gewinnen. Es konnte aber wenigstens noch constatirt werden, daß die Lösung der freien Säure ebenso wie die Ammoniumsalzlösung mit Eisenchlorid eine deutliche Gelbfärbung giebt. Dieser letzte Umstand wie auch der Habitus des beobachteten Kupfersalzes spricht dafür, daß das in so geringer Menge entstandene feste Zersetzungsproduct nicht Nicotinsäure, sondern Picolinsäure war.

Mit Sicherheit konnte aus dem angestellten Versuche nur geschlossen werden, daß Nicotinsäure aus der erhaltenen Pyridindicarbonsäure nicht entsteht. Dagegen ist es später gelungen, mit dem Rest meiner Säure — durch Erhitzen mit

Eisessig im Einschmelzrohr auf 160° und auch durch vorsichtige Sublimation — zweifellos nachzuweisen, daß wirklich neben Pyridin Picolinsäure als Zersetzungsproduct auftritt *).

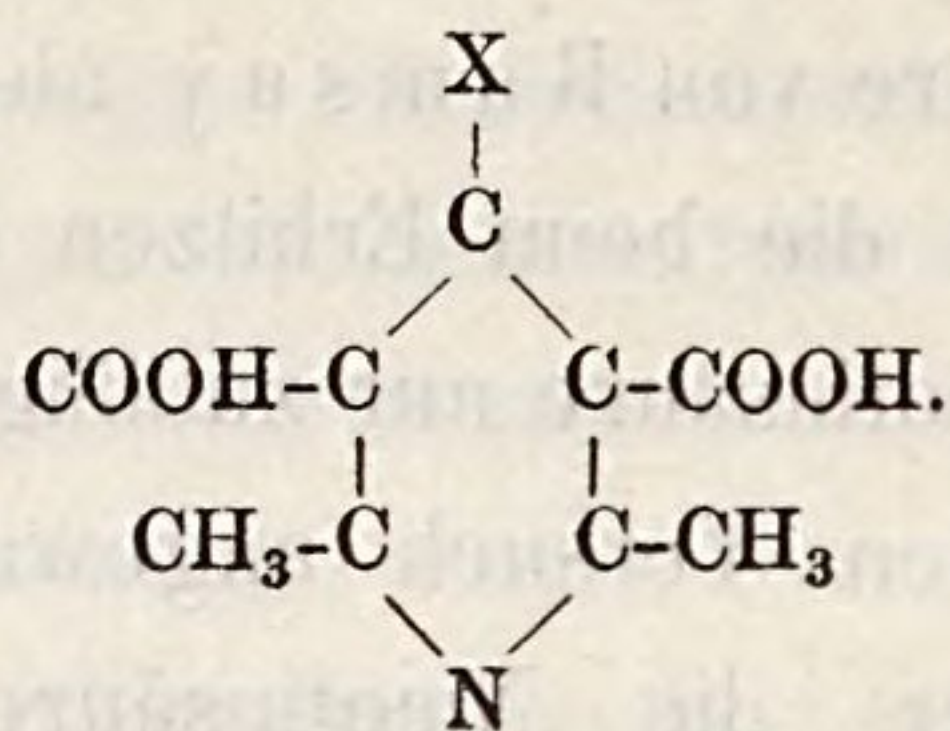
Das Verhalten der Säure bei höherer Temperatur weicht also wesentlich ab von dem von Weidel und Hertzig für Isocinchomeronsäure beschriebenen. Dagegen ist das Resultat namentlich des ersten Versuchs, bei welchem durch einfaches Erhitzen der Säure fast nur Pyridin als Zersetzungsproduct entstand, mit der Angabe von Ramsay vereinbar, der als Zersetzungsproduct der direct erhitzten α -Pyridindicarbonsäure nur Pyridin und keine Pyridinmonocarbonsäure beobachtete. Während daher die Identität der erhaltenen Säure mit α -Pyridindicarbonsäure auch durch den Verlauf der Zersetzung befürwortet wird, erscheint nunmehr deren Verhältniß zur Isocinchomeronsäure von Weidel und Hertzig sehr merkwürdig. Wenn diese nach den genannten Forschern mit der Säure von Ramsay identisch ist, so müßte man annehmen, daß die beim Erhitzen der Isocinchomeronsäure entstehende Nicotinsäure nur zufälligen Verunreinigungen der gerade für diesen Versuch angewandten Substanz entstammt; wenn aber die Nicotinsäure ein wesentliches Zersetzungsproduct der Weidel'schen Säure ist, so kann deren Identität mit der Ramsay'schen Säure nicht aufrecht erhalten werden. Freilich wäre es dann wieder höchst sonderbar, daß diese zwei als $\alpha\alpha'$ - und $\alpha\beta'$ - zu unterscheidenden Pyridindicarbonsäuren nicht nur selbst den gleichen Schmelzpunkt besäßen, sondern auch zwei Chloride mit nahezu denselben Schmelzpunkten ($60,5$ bis 61° und $59,8^{\circ}$) lieferten. Bei der Schwierigkeit, die Säure von Weidel und Hertzig aus Thieröllutidin nochmals darzustellen, konnte eine endgültige Entscheidung hierüber nicht mehr im Anschluß

*) A. Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1746.

an diese Untersuchung getroffen werden. Indefs sind zur Lösung dieses Widerspruchs von anderer Seite bereits Versuche unternommen.

Jedenfalls beweist aber das Auftreten von Picolinsäure als einziges Zersetzungsproduct neben Pyridin nach allen bisher über die Zersetzung von Pyridinpolycarbonsäuren gemachten Erfahrungen, daß der erhaltenen Pyridindicarbonsäure (also auch der Säure von Ramsay) in der That die $\alpha\alpha'$ -Stellung der Carboxyle zukommt. Es ist damit der directe Nachweis erbracht worden auch für die $\alpha\alpha'$ -Stellung der beiden dem Acetessigäther entstammenden Methylene in den betreffenden Condensationsproducten.

Die beiden einzig noch verfügbaren freien Affinitäten des Pyridinringes werden durch die Carboxyle gesättigt und die Condensationsproducte haben sonach die schon nach ihrer Synthese wahrscheinliche symmetrische Structurformel :



Es sei mir noch gestattet meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrath Professor Dr. G. Wiedemann, sowie Herrn Professor Dr. Hantzsch für die reichliche Unterstützung und Förderung, die sie mir während meiner ganzen Studienzeit und insbesondere während der Ausführung der vorliegenden Untersuchung gütigst haben zu Theil werden lassen, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

V i t a.

Ich, Wilhelm Isaak Epstein, wurde am 26. October 1860 als Sohn des Kaufmanns Max Epstein in Leipzig geboren. Nachdem ich den Elementarunterricht auf der I. Bürgerschule erhalten hatte, besuchte ich von Ostern 1870 ab die Realschule I. Ordnung meiner Vaterstadt. Im Jahre 1871 hatte ich das Unglück meinen Vater durch den Tod zu verlieren. Ostern 1878 bezog ich nach bestandener Maturitätsprüfung die Universität Leipzig als Student der Mathematik und Naturwissenschaft. Anfangs beabsichtigend zum Studium der Medicin überzugehen, widmete ich drei Semester der Beschäftigung mit griechischer und lateinischer Sprache und bestand im Anschluß hieran Michaelis 1880 die Gymnasial-Reifeprüfung am Staatsgymnasium zu Leipzig. Später wandte ich mich jedoch wieder dem Studium der allgemeinen Naturwissenschaften und speciell der Chemie zu.

Ich hörte Vorlesungen bei den Herren Professoren Braune, Credner, Hankel, Kolbe, Leuckart, Ludwig, Masius, Mayer, v. Noorden, Schenk, G. Wiedemann, Wundt, Zirkel und Zöllner und bei den Herren Privatdocenten Chun und Hantzsch und arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren Hankel, Leuckart und G. Wiedemann.



V i t a .

Ich, Wilhelm Isak Epstein, wurde am 26. October 1860 als Sohn des Kaufmanns Max Epstein in Leipzig geboren. Nachdem ich den Elementarunterricht auf der I. Bürgerschule erhalten hatte, besuchte ich von Ostern 1870 an die Realschule, k. Ordnung meiner Vaterstadt. Im Jahre 1871 hatte ich das Unglück meinen Vater durch den Tod zu verlieren. Ostern 1878 bezog ich nach bestandener Maturaprüfung die Universität Leipzig als Student der Mathematik und Naturwissenschaft. Anfangs beschäftigend zum Studium der Medicin überzugehen, wählte ich drei Semester der Beschäftigung mit griechischer und lateinischer Sprache und bestand im Anschluß hienzu ebenfalls 1880 die Gymnasial-Heilprüfung am Staatsgymnasium zu Leipzig. Später wandte ich mich jedoch wieder dem Studium der allgemeinen Naturwissenschaften und speciell der Chemie zu.

Ich hörte Vorlesungen bei den Herren Professoren Braune, Credner, Hankel, Kolbe, Penckart, Ludwig, Masius, Meyer, v. Zuercher, Schenk, G. Wiedemann, Wundt, Nitzsch und Zöllner und bei den Herren Privatdozenten Ehrn und Hantzsch und arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren Hankel, Penckart und G. Wiedemann.

Engelmann, Franz

Über die Einwirkung der Homologen des Acetaldehydes und Ammoniak auf
Acetessigäther

Giessen 1885

Chem. 83 ue#Beibd.1

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11581623-9